
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

CAMSI KARBON ELEKTRODUN 1H-1,2,4-TRİAZOLE-3-TİYOL ORGANİK MADDESİ İLE MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONU VE SUDA KURŞUN (II) KATYONU TAYİNİNE YÖNELİK UYGULAMALARI

Zafer DANYILDIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2019

Zafer DANYILDIZ tarafından hazırlanan "CAMSI KARBON ELEKTRODUN 1H-1,2,4-TRİAZOLE-3-TİYOL ORGANİK MADDESİ İLE MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONU VE SUDA KURŞUN (II) KATYONU TAYİNİNE YÖNELİK UYGULAMALARI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ……..

Başkan: Prof. Dr. Adnan KENAR

Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ...……

Üye: Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ...……

Tez Savunma Tarihi: 03/09/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu çalışmanın yüksek lisans tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

……

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Zafer DANYILDIZ
03/09/2019

CAMSI KARBON ELEKTRODUN 1H-1,2,4-TRİAZOLE-3-TİYOL ORGANİK MADDESİ İLE MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONU VE SUDA KURŞUN (II) KATYONU TAYİNİNE YÖNELİK UYGULAMALARI

(Yüksek Lisans Tezi)

Zafer DANYILDIZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2019

ÖZET

Bu çalışmada, 1H-1,2,4 Triazole-3-Tiyol ile camsı karbon elektrot yüzeyi kaplanarak T3T/GC elektrodu hazırlanmıştır. Yüzey modifikasyon işlemi, T3T/GC için 0,1 M sülfürik asit destek elektroliti içeren ortamda elektrokimyasal yükseltgenme ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan modifiye yüzeyler dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spekstroskopisi (EIS), X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), infrared (FTIR), temas açısı ölçümleri (CAM) ve yüzey alanı teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işleminin ardından kurşun (II) katyonu tayini için yöntem geliştirilmiştir. Bunun için ilk önce çeşitli destek elektrolit ortamlarında kurşunun T3T/GC elektrodu üzerindeki davranışları incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucu asetat tamponunun analiz için uygun olduğuna karar verilmiştir. Daha sonra asetat tamponu ortamında pH taraması yapılarak kurşun için en yüksek pik akımının elde edildiği pH:5 değeri analiz çalışmaları için uygun bulunmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda, T3T/GC elektrodu ile kurşun katyonu için gözlenebilme sınırı ve tayin sınır değerleri sırasıyla $5{,}76 \times 10^{-11}$ ve $1{,}92 \times 10^{-10}$ M olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem kurşun için çeşme suyu ve hazır su numunelerine uygulanmıştır. Önerilen bu yönteme çeşitli anyon ve katyonların girişim etkileri incelenmiştir.

Bilim Kodu	:	20102
Anahtar Kelimeler	:	Yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu, kurşun (II) katyonu analizi
Sayfa Adedi	:	76
Danışman	:	Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

THE MODIFICATION, CHARACTERIZATION OF GLASSY CARBON ELECTRODE VIA 1H-1,2,4 TRIAZOLE-3-THIOL ORGANIC SUBSTANCE, AND DETERMINING LEAD (II) CATION IN WATER

(M. Sc. Thesis)

Zafer DANYILDIZ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2019

ABSTRACT

In this method, T3T/GC electrode was prepared by covering glassy carbon electrode with 1H-1,2,4-triazole-3-thiol. The surface modification was completed by electrochemical oxidation in a medium containing 0,1 M H_2SO_4 (sulfuric acid) support electrolite per T3T/GC. The prepared modified surfaces were characterized by cyclic voltametri CV, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared (FTIR) method. After characterization, the method to determine lead (II) cation was developed. For this purpose, at first the behaviours of line was observed in a variety of supporting electrolide mediums. By the tests done, the asetat buffer was decided to be viable for analyzing. Then pH:5 value was chosen considering the highest current achieved for lead with asetat buffer. As a result of the observations, the limits of observability and determinability of T3T/GC electrode with lead cotion were found correspondingly $5,76 \times 10^{-11}$ and $1,92 \times 10^{-10}$ M. The developed method for lead was used on daily-life and contaminated water seperately with this method, varius anious and cations interferences were examined.

Science Code	:	20102
Key Words	:	Surface modification and electrochemical, characterization of the electron behavior, analysis of lead (II)
Page Number	:	76
Supervisor	:	Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda tecrübesi ve bilgi birikiminden faydalandığım değerli danışman hocam Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR'e teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneylerim sırasında benimle fazlasıyla alakadar olan ve yardımlarını esirgemeyen Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Araştırma Görevlisi Dr. Demet UZUN'a teşekkür ederim.

Temas açısı ölçümlerini yapmamıza yardımcı olan Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya ve öğrencilerine teşekkür ederim.

Çalışmalarımda ve hayatımda her zaman yanımda olan Doç. Dr. Serkan YAVUZ' a, Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA'ya, Öğretim Görevlisi Doğukan DOYDUK'a, tüm arkadaşlarıma ve diğer bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteği ile her zaman yanımda olan beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan babam Hüseyin DANYILDIZ'a, annem Türkan DANYILDIZ'a ve canım kardeşim Zeynep DANYILDIZ'a ayrıca eşim Ayşe DANYILDIZ'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

SİMGELER VE KISALTMALAR xiv

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER 5

2.1. Elektroanalitik Yöntemler 5

2.1.1. Voltametri 6

2.1.2. Dönüşümlü voltametri (CV) 8

2.2. Puls Yöntemleri 9

2.2.1. Diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi 9

2.3. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çözücü ve Destek Elektrolitler 11

2.4. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çalışma Elektrotları 11

2.4.1. Katı elektrotlar 12

2.4.2. Modifiye elektrotlar 13

3. ELEKTROT MODİFİKASYONU VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ 15

3.1. Modifikasyon 15

3.2. Modifikasyon Yöntemleri 15

3.2.1. Elektrokimyasal yükseltgenme 16

3.3. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu 17

3.3.1. Elektrokimyasal yöntemler ile karakterizasyon 17

Sayfa

3.3.2. Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler 30

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI 33

5. DENEYSEL KISIM 41

5.1. Materyal ve Yöntem 41

5.1.1. Cihazlar 41

5.1.2. Hücre ve elektrotlar 41

5.1.3. Azot gazı 43

5.1.4. Saf su 43

5.1.5. Çözeltiler ve hazırlanışları 44

6. ARAŞTIRMA BULGULARI 47

6.1. Elektrot Yüzeyinin T3T ile Kaplanması 47

6.2. Tarama Hızının T3T Molekülünün Pik Akım ve Potansiyel Değerlerine Olan Etkisi 48

6.3. Modifiye Yüzeyin Elektrokimyasal Tekniklerle Karakterizasyonu 49

6.3.1. Redoks problar ve CV tekniği kullanarak karakterizasyon 49

6.3.2. Elektrokimyasal impedans spekstroskopisi tekniği ile karakterizasyon 51

6.4. Modifiye Yüzeyin Spekstroskopik ve Mikroskopik Tekniklerle Karakterizasyonu 53

6.4.1. Temas açısı ölçümleri ile karakterizasyon 53

6.4.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniği ile karakterizasyon 55

6.4.3. GCE yüzeyindeki T3T filmin FTIR spektrumu 58

6.4.4. Yalın ve modifiye edilmiş elektrotların yüzey alanının belirlenmesi 60

6.5. Elektrolit Çözeltisini ve PH Değerini Destekleyen Parametrelerin Optimizasyonu 60

6.6. Doğrusal Çalışma Aralığı ve Tespit Sınırı (LOD) Belirlenmesi 63

6.7. Tekrarlanabilirlik ve Yeniden Üretilebilirlik 65

6.8. Sentetik Numune Analizi 65

Sayfa

6.9. Gerçek Numune Analizi 65

6.10. Girişim Çalışmaları 66

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 67

KAYNAKLAR 69

ÖZGEÇMİŞ 75

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Yaygın görülen elektriksel devre elemanları 23

Çizelge 6.1. Pb (II) iyonu miktarı tayini için farklı modifiye elektrotlar içeren bilimsel çalışmalar..... 64

Çizelge 6.2. %90 güven aralığında Pb (II) iyonun miktarının DPV ile belirlenmesi..... 65

Çizelge 6.3. %90 güven aralığında su örneklerinde Pb (II) iyonu miktarının DPV ile belirlenmesi 66

Çizelge 6.4. Pb (II) ($1,0 \times 10^{-6}$ M) tayinide diğer iyonların ($1,0 \times 10^{-5}$ M) girişim etkilerinin DPV tarafından belirlenmesi..... 66

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 1.1. 1H-1,2,4-triazole-3-tiyol maddesinin yapısı 1

Şekil 1.2. 1H-1,2,4-triazole-3-tiyol maddesinin üç boyutlu yapısı 1

Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin şematik olarak sınıflandırılması 5

Şekil 2.2. Bazı genel voltametrik yöntemler için dalga şekilleri 7

Şekil 2.3. Dönüşümlü voltametride (a) potansiyel değişimi ve (b) bir elektrokimyasal aktif türe ait dönüşümlü voltamogramlar 9

Şekil 2.4. DPV için uyarma sinyal grafiği 10

Şekil 2.5. DPV'ye ait bir voltamogram 10

Şekil 2.6. Voltametride kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması 12

Şekil 2.7. Farklı destek elektrolit ortamlarında Pt, Hg ve C elektrotlar için çalışılabilecek potansiyel aralıkları 12

Şekil 3.1. GCE yüzeyinin amin yükseltgenmesi ile modifikasyonu 16

Şekil 3.2. Potasyum hekzasiyanoferrat (III) ($K_3[Fe(CN)]_6$) redoks probun, modifiye GCE ve yalın GCE yüzeyindeki davranış voltamogramı 18

Şekil 3.3. Bir doğrusal sistemde sinüsoidal akımın davranışı 19

Şekil 3.4. Randles eşdeğer devresinin basit şematik gösterimi 21

Şekil 3.5. Basit bir Randles tipi eşdeğer devre için tipik bir Nyquist eğrisinin gösterimi 21

Şekil 3.6. Tek zaman sabitli basit bir eşdeğer devre için tipik Bode grafikleri 22

Şekil 3.7. A) Seri ve B) Paralel bağlı impedans elemanlarının ve eşdeğer impedans ($Z_{eş}$) hesaplamalarının gösterilişi 24

Şekil 3.8. Direnç ve kapasitörden oluşan bir eşdeğer devre modeli ve Nyquist grafiği 26

Şekil 3.9. Randles eşdeğer devre modeli, bu modele ait Nyquist ve Bode grafikleri ... 27

Şekil 3.10. Warburg impedansına ait Nyquist ve Bode grafiklerinin gösterimi 28

Şekil 3.11. Warburg impedans, çift tabaka kapasitans ve yük transfer direnci etkili eşdeğer devre modeli, Nyquist ve Bode grafikleri 29

Şekil 3.12. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı değişimi 32

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.1. BAS model MF-2012 GCE..... 42

Şekil 5.2. 1,0 x10^{-3} M ferrisiyanürün, 0,1 M KCl çözeltisinde GCE ile CV davranışı. 43

Şekil 6.1. 1,0 x10^{-3} M organik maddenin (T3T) 0,1 M H_2SO_4 içeren ortamda GCE elektrot yüzeyine modifikasyon CV voltamogramı..... 47

Şekil 6.2. H_2SO_4'te GC elektrodunda farklı tarama oranlarında (10, 25, 50, 100, 200, 250, 500 ve 1000 mV s^{-1}) 1,0 x 10^{-3}M T3T GCE'nin CV voltammogramları..... 48

Şekil 6.3. Pik akımın logaritması ile tarama hızının logaritması grafiği. 49

Şekil 6.4. Yalın GCE ve 5, 10, 15, 20, 25 CV'de kaplanmış modifiye elektrotların ferrisiyanür testi 50

Şekil 6.5. Yalın GCE ve 5, 10, 15, 20, 25 CV'de kaplanmış modifiye elektrotların ferrosen testi..... 51

Şekil 6.6. GCE yüzeyin 1,0 × 10^{-3} M $[Fe(CN)6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafikleri ve simülasyonları..... 52

Şekil 6.7. T3T/GCEyüzeyin 1,0 × 10^{-3} M $[Fe(CN)6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafikleri ve simülasyonları..... 52

Şekil 6.8. GC ve T3T/GC elektrotların 1,0 × 10^{-3} M $[Fe(CN)\ 6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli 53

Şekil 6.9. Yalın GCE yüzeylerinin su ile temas açısı ölçümleri 54

Şekil 6.10. T3T/GCE yüzeylerinin su ile temas açısı ölçümleri..... 54

Şekil 6.11. (a) Yalın GCE ve (b) T3T/GCE elektrot yüzeylerinin XPS tarama spektrumları..... 55

Şekil 6.12. C 1s XPS spektrumu..... 56

Şekil 6.13. N 1s XPS spektrumu..... 57

Şekil 6.14. S 2p XPS spektrumu..... 58

Şekil 6.15. GCE yüzeyindeki (a) katı T3T ve (b) T3T filminin FTIR spektrumu..... 59

Şekil 6.16. Farklı ortamlarda Pb (II) katyonunun yükseltgenme potansiyel ve akım değerleri..... 61

Şekil 6.17. T3T/GCE çalışma elektrodu ile farklı pH"larda ortamda 100 µL 10^{-3} M Pb (II) varken elde edilen voltamogramları..... 62

Şekil 6.18. Ortam çalışmasında pH değerine karşı akım (mA) grafiği..... 62

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.19. pH:5 HAc-NaAc tamponunda T3T/GCE elektrot ile 0,03–8,59 μM Pb (II) 'nin DPV'leri ve kalibrasyon eğrisi, tarama hızı:50 mVs^{-1}..... 63

SİMGELER VE KISALTMALAR

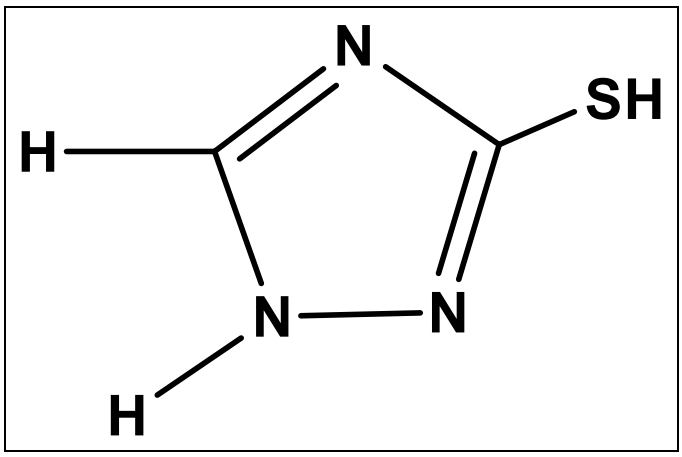
Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
C	Derişim
C_{Di}	Çift tabak kapasitörü
C_f	Polarizasyon kapasitörü
D	Difüzyon katsayısı
E	Potansiyel
E^0	Standart indirgenme potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli
E_p	Pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli
F	Faraday sabiti
f	Frekans
İp	Pik akımı
$İ_{pa}$	Anodik pik akımı
$İ_{pk}$	Katodik pik akımı
k^o	Elektron transfer hız sabiti
k_S	Standart heterojen hız sabiti
n	Transfer edilen elektron sayısı
R	Molar gaz sabiti
R_S	Çözelti direnci
T	Mutlak sıcaklık
T	Zaman
V	Tarama hızı
ΔE_s	Basamak yüksekliği
ΔI	Net akım

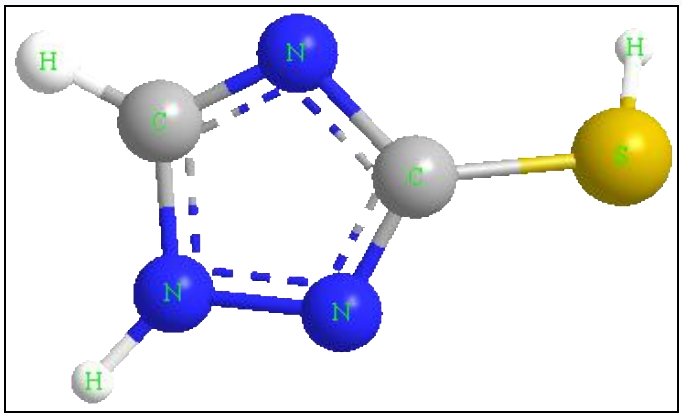
Kısaltmalar	Açıklamalar
BR	Britton-Robbinson tamponu
CAM	Temas açısı ölçümü
CPE	Sabit faz elemanı
CV	Dönüşümlü voltametri
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
EQCM	Elektrokimyasal kuvartz kristal mikrobalans
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GCE	Camsı karbon elektrot
MeCN	Asetonitril
SWV	Kare dalga voltametrisi
TBAP	Tetrabütilamonyum perklorat
TBATFB	Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
TMATFB	Tetrametilamonyum tetrafloroborat
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
Zw	Warburg impedans

1. GİRİŞ

Son zamanlarda yeni modifiye yüzeylerin hazırlanması ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar giderek artmaktadır. Camsı karbon (GC), Platin (Pt), Altın (Au) ve çeşitli metallerin sınırlı olan çalışma elektrotlarının yüzeyleri çeşitli fonksiyonel gruplara (-OH (hidroksit), –SH (tiyol) veya Schiff bazları) sahip organik moleküllerle kaplanarak daha iyi sonuç veren modifiye yüzeyler hazırlanmaktadır. Karbon malzemenin iyi bir iletkenliğinin olması ve modifiye edilen organik tabakanın metal yüzeylerdekine oranla daha kararlı kimyasal bağlarla bağlanmış olması bu yöntemin tercih edilmesine neden olmuştur. Ülkemizde de son zamanlarda camsı karbon yüzeylerin kullanımı hızla artmaktadır. Hazırlanan yeni modifiye elektrotlar kullanılarak organik ve inorganik maddelerin tayinleri yapılmaktadır. Bu çalışmada, 1H-1,2,4-triazole-3-tiyol (3-Mercapto-1,2,4-Triazole) organiksel yapısı (tiyol türevi olan bir madde) camsı karbon elektrot yüzeyine kaplanmıştır.



Şekil 1.1. 1H-1,2,4-triazole-3-tiyol maddesinin yapısı



Şekil 1.2. 1H-1,2,4-triazole-3-tiyol maddesinin üç boyutlu yapısı

1H-1,2,4-triazole-3-tiyol maddesinin yapısı bundan sonraki bölümlerde T3T olarak kodlanmıştır. Elde edilen modifiye yüzeyin elektrokimyasal, spektroskopik ve optik karakterizasyonları yapılmıştır. Kullanılan karakterizasyon yöntemleri arasında dönüşümlü voltametri (CV), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve temas açısı deneyleri bulunmaktadır. Bunun yanında hazırlanan modifiye yüzey sudaki kurşun (II) katyonu tayini için kullanılmıştır. Toksik etkiye sahip olan kurşun zehirleyici etkiye sahiptir. Gıda ve biyolojik numuneler gibi çeşitli maddelerdeki kurşun (Pb (II)), tehlikeli etkiye ve nispeten uzun bir biyolojik yarı ömre sahip en kapsamlı araştırılmış toksik ağır metallerden biridir. Pb (II) hem sinir sisteminde hem de hemoglobinin biyosentezinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu nedenle, seviyesini kontrol etmek büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle Pb (II) 'nin analitik yöntemleri üzerine yapılan çalışmalar çevre ve tıp sektörlerinde her zaman önemli konulardır [1-3].

Bu amaç için aşağıdakileri içeren birkaç analitik yöntem bildirilmiştir. İndüktif eşleşmiş plazma kütlesi spektrometresi (ICP-MS) [4], endüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) [5], atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) [6], alevli atomik absorpsiyon spektroskopidir (FAAS) [7-12]. Genellikle, bu yöntemler daha pahalıdır ve elektrokimyasal yöntemlere kıyasla zaman alıcıdır. Farklı analitik yöntemler arasında, elektrokimyasal voltammetrik analiz, tayin için güçlü bir araç olarak yaygın şekilde kabul edilmiştir. Düşük maliyet, yüksek hassasiyet, kolay hazırlık, farklı metallerin tespitinde iyi seçicilik nedeniyle tercih edilmektedir [1,13,14]. Elektrokimyadaki en önemli alanlardan biri olan modifiye elektrotlar, yüzey tespitini geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Algılama teknolojisinin geliştirilmesi ile birlikte ağır metal iyonlarına karşı yüzey algılama etkisini geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [15]. Son yıllarda hassas biçimde kurşun tespiti konusunda modifiye elektrotlara dayanan çalışmalara karşı ilgi ciddi şekilde artmıştır. Belirtilen çalışmalar arasında, Wang ve arkadaşları Pb (II) iyonlarının elektrokimyasal tespiti için kimyasal sensör üretmiştir [16]. Konsantrasyon aralığının 1–130 µg / L ve tayin limitinin 0,2 µg / L olduğunu bulmuşlardır. Başka bir çalışmada, Pb (II) 'nin voltametrik sıyırma ile tayini için 1- (2-piridizo) -2-naftol (PAN) ile birleştirilmiş cıva içermeyen bir nafion modifiye grafit elektrot üretmişlerdir [17]. Xiong ve arkadaşları yeni bir emülsiyon polimerizasyonu– karbonizasyon yöntemi için yüksek sıcaklıkta kararlı altın nanoparçacık katkılı karbon köpükler hazırlamışlardır [18]. Bu çalışmada, 1H 1,2,4-triazol-3-tiyol (T3T) ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrotun analitik performansı değerlendirilmiştir. Modifiye elektrot, dönüşümlü voltammetri (CV), elektrokimyasal

empedans spektroskopisi (EIS), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), infrared (FTIR), yüzey alanı belirleme ve temas açısı ölçümü (CAM) ile karakterize edilmiştir.

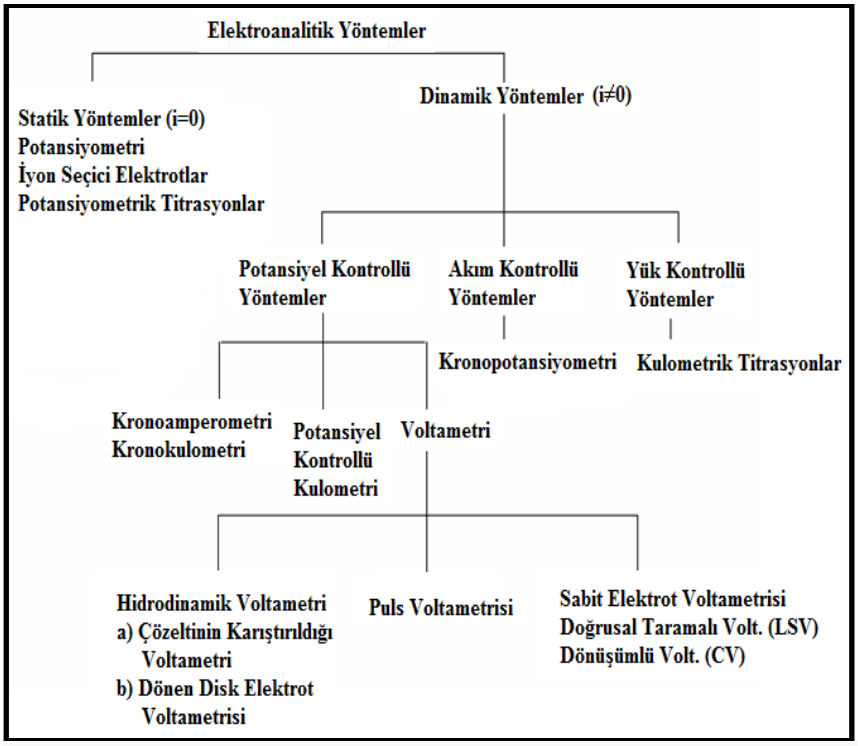
Son olarak, bu basit, hassas ve düşük maliyetli geliştirilen elektrot, diferansiyel puls voltametresi (DPV) ile sentetik ve gerçek numunelerde Pb (II) tayinine uygulandı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektroanalitik Yöntemler

İndirgenme ve yükseltgenme özelliklerinden faydalanarak elektroaktif maddelerin nitel ve nicel analizinin yapılmasını sağlayan yöntemlerdir. Bu yöntemlerin ana mantığında elektrot-çözeltisi sistemine elektriksel bir etki yaparak sistemin tepkisinin ölçülmesidir. Akım, potansiyel ve zaman parametreleri elektroanalitik yöntemlerin hepsinde vardır. Yöntemin adı, uygulanan bu parametrelere göre değişiklik gösterir. Elektroanalitik kimya alt dal olarak ikiye ayrılır. Birincisi uygulanan anodik veya katodik potansiyelle akım değişimini inceleyen Voltametri'dir. İkincisi ise hücre potansiyel değişimini inceleyen Potansiyometri'dir. Bu yöntemlerde elektrokimyasal hücre oluşturmak için elektrolit çözeltisi ve iki veya üç elektrotlu sistemler kullanılır. Çalışma elektrodu, analite cevap veren ve potansiyeli uygulanan etki ile değişen elektrottur. Referans elektrot ise çözeltinin özelliklerinden bağımsız ve sabit potansiyele sahiptir.

Elektroanalitik yöntemler Şekil 2.1'de şema halinde gösterilebilir.



Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin şematik olarak sınıflandırılması

Elektroanalitik yöntemlerin faydaları;

- alt tayin sınırının (LOD) düşük olması,
- ucuz olması,
- kolay uygulanabilmesi,
- çok az örnek ile çalışılabilmesi,
- çalışma aralığının geniş olmasıdır.

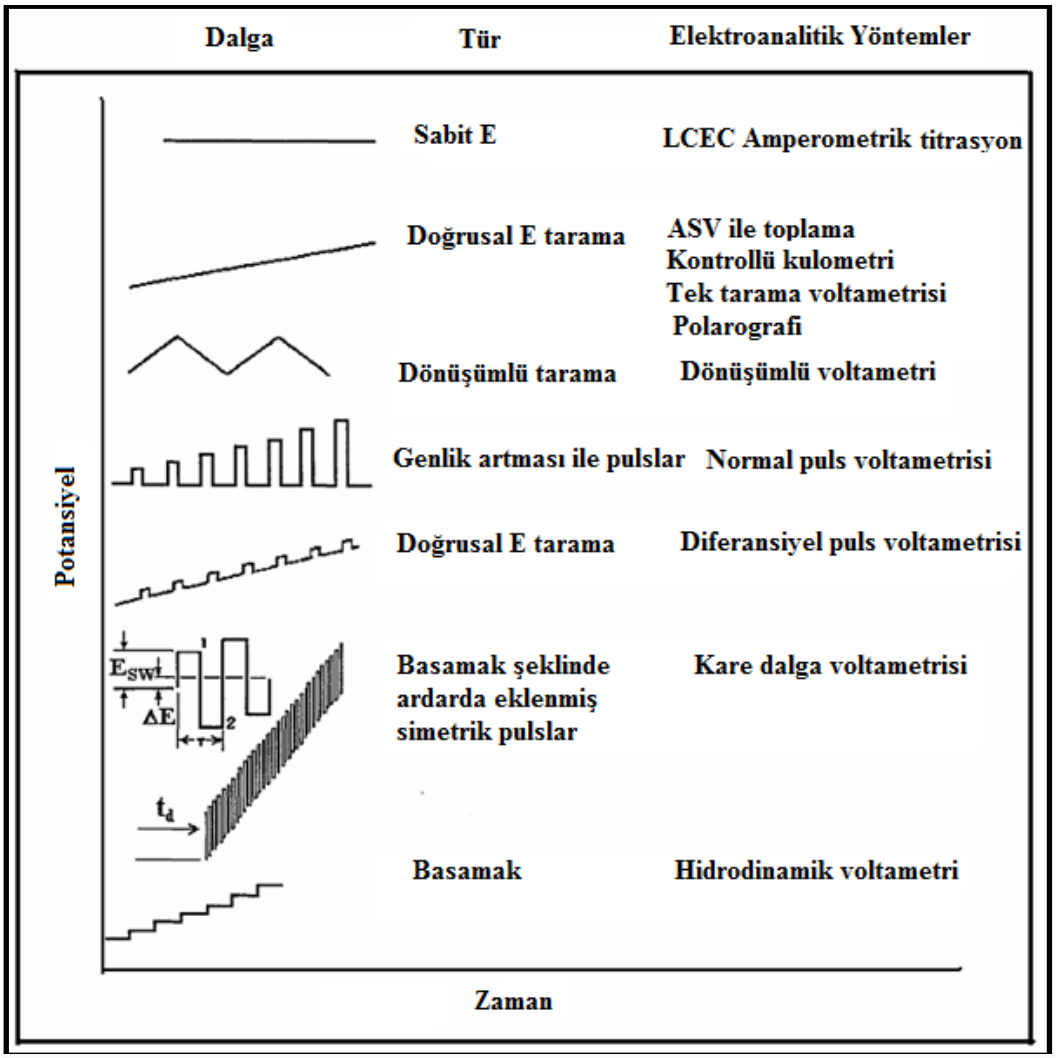
Faydalarının yanı sıra nitel ve nicel analizlerin yapılabilmesi, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, tepkime mekanizmasının belirlenmesi ve denge sabitlerinin bulunması gibi birçok alanda kullanılabilir.

Elektroanalitik yöntemlerde elektrot yüzeyi küçük yüzeyli ise yapılan analize *mikro* elektroliz, yüzeyi büyük elektrotlarla yapılan analize ise makro elektroliz denir. Makro elektrolize elektrogravimetri ve kulometri mikro elektrolize ise polarografi ve amperometri örnek verilebilir.

2.1.1. Voltametri

1920'li yıllarda polarografinin keşfedilmesi ile gelişmeye başlayan bir elektrokimyasal yöntemdir. Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovský tarafından bulunmuştur. Yapılan ilk voltametrik yöntemler analitik uygulamaları zorlaştıran sorunlar içermekteydi. Ancak 1960'lı yıllardan sonra bu zorlukların çoğu aşılmıştır.

Voltametri, çalışma elektrodunun polarize olduğu koşullarda akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi veren elektroanalitik yöntemdir. Voltametrik yöntemler elektrot yüzeyinde elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenme ile elektroaktif türlerin derişiminde değişmeye yol açtığından dinamik yöntemler olarak kabul edilir. Voltametride elde edilen akım–potansiyel grafiğine voltamogram adı verilir. Hücrede değişime yol açan potansiyel uyarıcı sinyaldir. Sinyalin zamanla değişmesi sinyalin dalga şeklini oluşturur. Farklı sinyal dalga şekillerine göre voltametrik yöntemlerin adlandırılması Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Bazı genel voltametrik yöntemler için dalga şekilleri

Organik, inorganik ve biyolojik türlerin düşük derişimlerinin tayinlerinin yapılması ve analizlerin hızlı ve kısa sürede olması nedeniyle voltametrik yöntemler kimyanın pek çok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Eczacılık dalında sıkça kullanılan voltametrik yöntemler, herhangi bir ayırma işlemine gerek olmadan analizlerinin yapılmasına imkan tanır.

Voltametrik deneyler, içerisinde üç elektrot bulunan elektrokimyasal hücrelerde yapılır. Hücrelerde, uygun bir çözücüde çözünmüş örnek ve elektrik iletkenliğini sağlamak amacıyla destek elektrolit bulunur. Çalışma, referans ve karşıt elektrot olarak üçlü elektrot sistemi kullanılır. Elektrokimyasal olarak incelenen süreçler çalışma elektrodunda gerçekleştir. Çalışma elektrodunda elektroaktif türlerin indirgenmesiyle oluşan akıma *katodik akım* yükseltgenmesiyle oluşan akıma ise *anodik akım* denir. Cıva (Hg), altın (Au), platin (Pt) ve

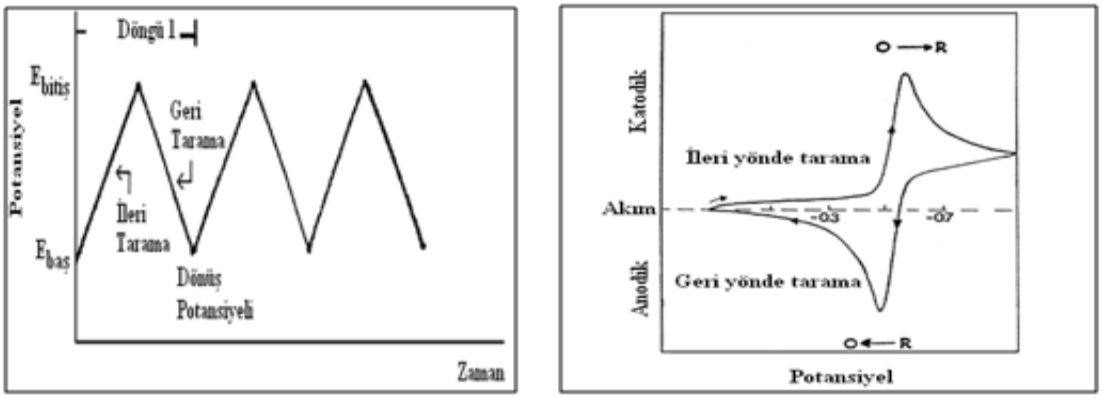
camsı karbon (GC) en yaygın kullanılan çalışma elektrotlarıdır. Referans elektrot çözeltinin özelliklerinden bağımsız ve potansiyeli deney sırasında değişmeyen elektrottur. Karşıt elektrot elektron akışını sağlayan elektrottur ve diğer bir ifadeyle yardımcı elektrottur.

Referans elektrot olarak genellikle sulu ortam çalışmalarında doymuş kalomel (DKE), standart hidrojen elektrot (SHE) ve Ag/AgCl elektrot, susuz deney ortamlarında ise $Ag/AgNO_3$ sıkça kullanılmaktadır. İdeal bir referans elektrot Nernst eşitliğine uyan ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmeyen, üzerinden çok küçük bir miktarda akım geçse bile potansiyelini değiştirmeyen elektrottur.

Karşıt elektrot ise elektronların elektriğin sinyal kaynağından gelip, çözeltinin içinden geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlamaktır. Üzerinde biriken potansiyel ölçülmez. İnert olması gerektiğinde genellikle platin (Pt) karşıt elektrot olarak kullanılır.

2.1.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

Belirli bir başlangıç potansiyelinden başlanarak sabit bir tarama hızıyla bir dönüş potansiyeline kadar tarama yapılır dönüş potansiyeline ulaşıldığında beklemeksizin aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne ters yönde bir tarama yapılarak başlangıç potansiyeline geri dönülür. Buna dönüşümlü voltametri (CV) denir. Dönüşümlü voltametride ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı olabileceği gibi farklı da olabilir. Şekil 2.3‟de dönüşümlü voltametri tekniğine ait bir potansiyel uyarı sinyali ve dönüşümlü voltametri ile elde edilmiş bir voltamogramda akım potansiyel ilişkisi gösterilmiştir.



A B

Şekil 2.3. Dönüşümlü voltametride (a) potansiyel değişimi ve (b) bir elektrokimyasal aktif türe ait dönüşümlü voltamogramlar

Dönüşümlü voltametri yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin incelenmesinde, tepkime sonucu oluşan ürünlerin kararlılığının belirlenmesinde, reaksiyon mekanizmalarının anlaşılmasında, modifiye yüzeylerin elde edilmesinde ve bu yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan bir yöntemdir. Bu teknikte, tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişiminden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım sayısına eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının var olup olmadığı, şayet varsa büyüklüğü belirlenebilir.

2.2. Puls Yöntemleri

Voltametride puls yöntemleri normal puls voltametrisi (NPV), kare dalga voltametrisi (SWV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) olarak sınıflandırılır. Akımın örneklendiği noktalarda kapasitif akımın oldukça küçük olması voltametrik puls yöntemlerinin kullanılmasının en önemli nedenidir. Bundan dolayı sinyal/gürültü oranı iyileştirilmiş ve böylece 10^{-8} M gibi çok küçük derişimlerin tayinine imkân vermiştir. Bu tezde DPV'den yararlanıldığından dolayı bu yönteme yer verilmiştir.

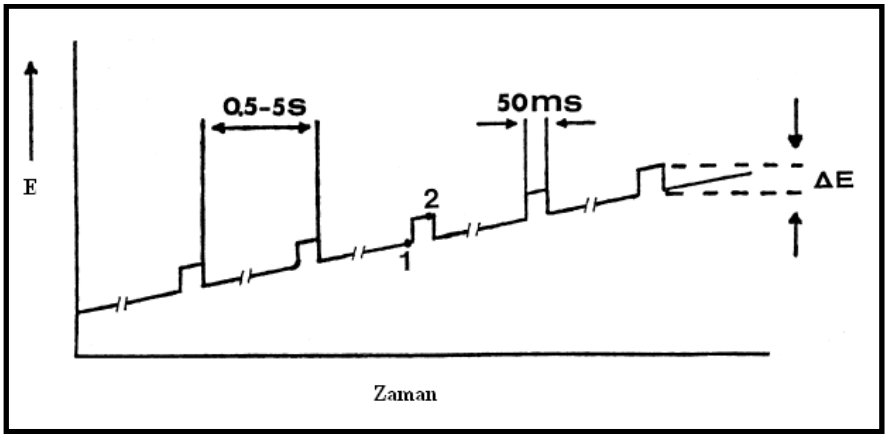
2.2.1. Diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi

DPV, eser seviyedeki organik ve inorganik türlerin tayininde kullanılan faydalı bir yöntemdir. Bu yöntemin temeli, çalışma elektroduna uygulanan doğrusal artışlı potansiyel üzerine, sabit büyüklükte pulslar uygulanmasına dayanır. Akım pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek her iki akımın farkı alınır. Bu akım farkı [$\Delta i = i_{(t2)} - i_{(t1)}$] ise, uygulanan potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Diferansiyel puls

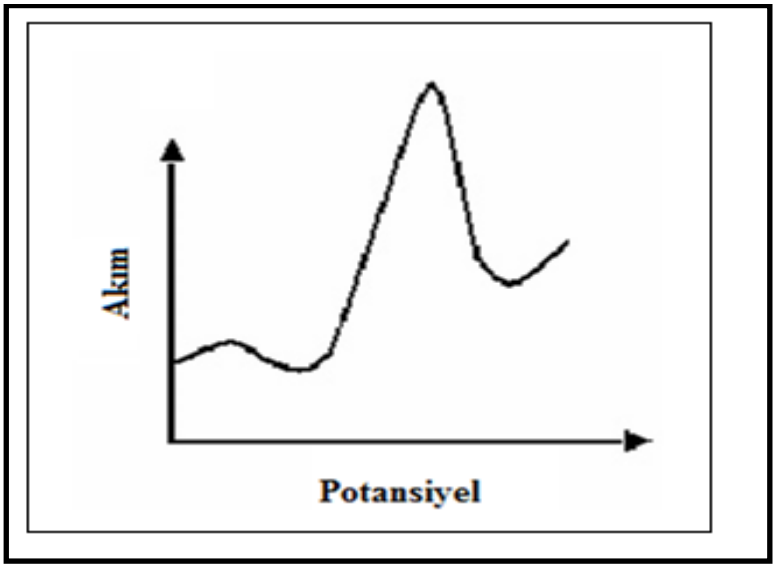
voltamogramlarında oluşan pik akımlarının yüksekliği, analit derişimleri ile doğru orantılı olarak değişir. Pik potansiyeli (E_p) yarı dalga potansiyeli etrafında gözlenir ve tayin edilecek türlerin tanınmasında kullanılır. Her bir analit için yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$),

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E / 2 \tag{2.1}$$

eşitliği ile verilir. Burada ΔE, puls genliğini ifade eder. İndirgenme-yükseltgenme potansiyellerinin yakın olması nedeniyle birbirinden ayrılması zor olan iki tür, uygun puls genliği ve potansiyel tarama hızı seçilerek, 50 mV'a kadar birbirinden ayrılabilir [19].



Şekil 2.4. DPV için uyarma sinyal grafiği



Şekil 2.5. DPV'ye ait bir voltamogram [20]

Voltamogramlar değerlendirilirken pik potansiyel ve akımlarının yanı sıra pik genişlikleri de önemlidir. Pik genişliği,

$$W_{1/2} = \frac{3{,}52RT}{nF} \tag{3.2}$$

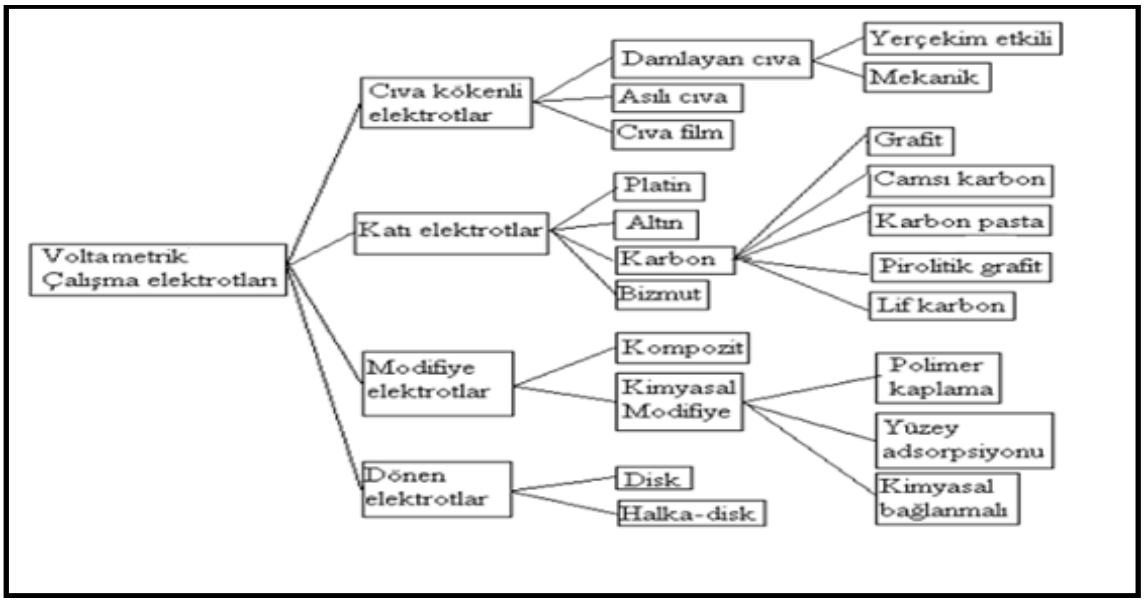
eşitliği ile verilir. Eşitliğe göre, 25 °C'de *n=1* için pik genişliği 30,1 mV'a karşılık gelir.

2.3. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çözücü ve Destek Elektrolitler

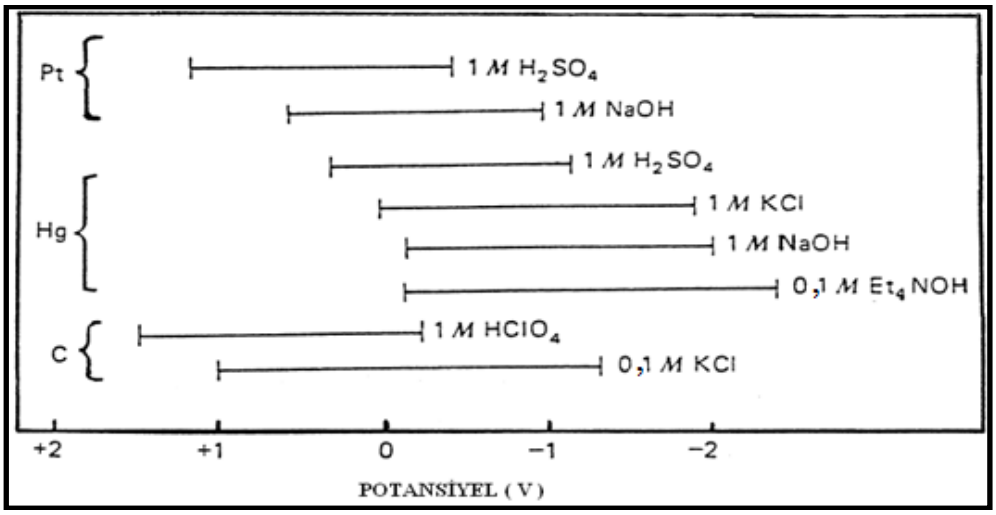
Çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi elektrokimyasal çalışmaların ilk basamağıdır. Dielektrik sabitinin küçük olması çözücülerde olması gereken en önemli özelliktir. Çözücünün elektrokimyasal ve kimyasal olarak inert olması, kolay bulunabilmesi ve çözme gücünün iyi olması da istenir. Destek elektrolit elektroaktif maddenin yalnızca difüzyonla taşınmasını ve ortamın iletkenliğini sağlamak için kullanılan maddedir. Dimetilsülfoksit (DMSO), asetonitril (MeCN) ve dimetilformamid (DMF) çok kullanılan organik çözücülerdir. İnorganik maddeler için ise su genellikle tercih edilen çözücüdür.

2.4. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çalışma Elektrotları

Çalışma elektrodu voltametrik yöntemin performansında çok önemlidir. Hedef analitin indirgenme-yükseltgenme davranışı ve potansiyel çalışma aralığında artık akım etkisi çalışma elektrodunda önemlidir. Potansiyel çalışma aralığı, iletkenliği, maliyeti, mekanik özellikleri, elkolay ulaşılması ve geometrisi, kullanılabilirliği çalışma elektrodundaki diğer faktörlerdir. En yaygın kullanılan çalışma elektrotları cıva (Hg) ve genellikle pozitif potansiyellerde çalışma imkanı sağlayan Pt, Au ve karbon (GCE) dur. Şekil 2.6'da voltametrik çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotlarının genel olarak sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 2.6. Voltametride kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması



Şekil 2.7. Farklı destek elektrolit ortamlarında Pt, Hg ve C elektrotlar için çalışılabilecek potansiyel aralıkları

Bu tezimizde katı elektrotlardan camsı karbon elektrotlar kullanılmıştır.

2.4.1. Katı elektrotlar

1950 yılından itibaren elektrokimya alanında katı elektrotların kullanımında zamanla belirgin bir artış olmuştur. Anodik potansiyellerde çalışma aralığı sınırlı olan Hg elektrot karşısında, özellikle yükseltgenebilen bileşikler ile ilgili deneysel çalışmalarda, katı elektrotların çalışma elektrodu olarak kullanımı alternatif olmuştur. Çoğunlukla C, Pt ve Au

katı elektrotlar arasında yaygın kullanılanlarıdır. Bazı özel çalışmalarda ise gümüş, nikel ve bakır gibi çok sayıda katı malzeme, çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır. Katı elektrotların kullanımında kullanım öncesi temizleme-parlatma işlemi önemlidir. Bu işlemler metal elektrotlarda mekanik parlatma veya potansiyel taraması olabilirken, C esaslı elektrotlarda ise çeşitli kimyasal ve elektrokimyasal işlemler uygulanabilmektedir.

Karbon elektrotlar, geniş potansiyel çalışma aralığına; bunun yanında, düşük artık akıma, düşük elektriksel dirence, zengin yüzey özelliklerine, düşük maliyete sahip olmaları, ayrıca, çeşitli duyarlılık ve tayin çalışmalarına olanak sağlamaları gibi nedenlerle elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Metal elektrotlara olumsuz bir özelliği kıyasla, C yüzeylerde, elektron transfer hızlarının biraz düşük oluşudur. En yaygın kullanılan C elektrotlar arasında GCE, karbon pasta, karbon lif, toz haline getirilmiş grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG) ve karbon film [21] sayılabilir. GCE, yüzeyinde daha ufak gözeneklere sahip olması, küçük gaz ve sıvı geçirgenliği ve inertliği nedeniyle diğer C elektrotlara göre daha yaygın kullanıma sahiptir [22]. GCE'nin yoğunluğu yüksektir ve mikroyapısal olarak izotropiktir. Bu elektrotlar, poliakrilonitrilin ya da fenolik reçinenin 3000 °C sıcaklıkta basınç altında ısıl işleme tabi tutulmasıyla hazırlanırlar.

2.4.2. Modifiye elektrotlar

Modifiye eletrotlardaki genel mantık elektrot yüzeyine bir molekülün çeşitli etkilerle tutturulması ve yüzeye molekülün davranışının kazandırılmasıdır. Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine organik, inorganik, biyolojik, metal oksitler, killer ve zeolitler kendiliğinden veya dışarıdan bir etkiyle tutturulur. Bu tutunma sonucunda elektrot yüzeyinde yeni bir tabaka oluşur. Bu şekilde çok farklı elektrot yüzeyleri yapılabilmektedir. Modifikasyon ile elektrotlara yüksek seçicilik, duyarlılık ve kararlılık kazandırılmaktadır. Modifiye elektrotlar sayesinde çoğu elektroanalitik sorunun çözülmesi, yeni analitik uygulama ve sensör araştırmalarının geliştirilebilmesi sağlanmaktadır.

3. ELEKTROT MODİFİKASYONU VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.1. Modifikasyon

Karbon (C), altın (Au) ve platin (Pt) gibi sınırlı sayıdaki elektrot yüzeyleri kaplanarak; yeni özellikleri olan seçici, kararlı ve duyarlı elektrotlar yapılmasına modifikasyon denir. Modifikasyon işlemiyle elde edilen elektrotlarada modifiye elektrot denir.

Modifiye elektrotların faydaları;

- Belirli türlere karşı duyarlılığı yüksek yüzeyler elde edilebilir.
- Elektron aktarım hızı amaca uygun olarak azaltılabilir veya artırılabilir.
- Elektron aktarım mekanizması açıklanabilir.
- Korozyona ve dış etmenlere karşı daha dirençli yüzeyler elde edilebilir.
- Kullanılabilecek kimyasal maddeler sınırsızdır.

  şeklinde sıralanabilir.

Modifikasyonda kullanılabilecek bazı türler,

- Organik maddeler,
- Polimerler,
- Schiff Bazları,
- Taç Eterler,
- Tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler,
- Biyolojik moleküller (Nükleik asitler, amino asitler v.b)

  olarak sınıflandırılabilir.

3.2. Modifikasyon Yöntemleri

Elektrot modifikasyonunda moleküllerin yüzeye tutturulması işlemi, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iletken film halinde yüzeyde biriktirme halinde sınıflandırılabilir. Fiziksel adsorpsiyonda molekül yüzeye fiziksel yolla tutunur. Bu esnada kovalent bağ meydana gelmez. Bu tür bağlanma çok zayıf olabileceği gibi (tersinir adsorpsiyon) çok kuvvetli de olabilir (tersinmez adsorpsiyon). Modifikasyonda amaca uygun çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bunlar;

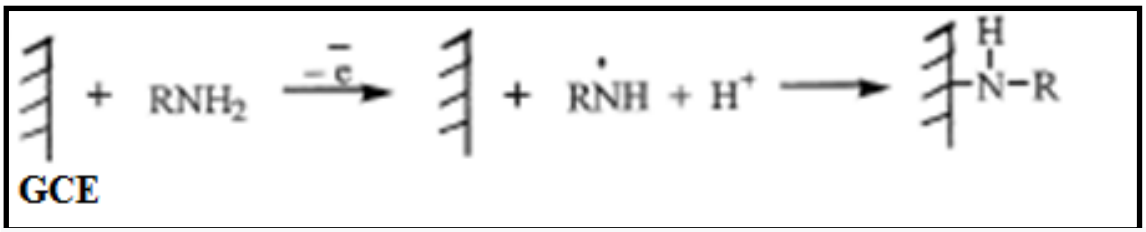
- Elektrokimyasal yükseltgenme (Amin, alkol yükseltgenmesi),
- Elektrokimyasal indirgenme (diazonyum tuzu indirgenmesi),
- Kimyasal modifikasyon,
- Karbon nanotüp (CNT) modifikasyonu,
- Metal nanoparçacık ve çekirdek-kabuk (CS) nanokristal modifikasyonu,
- Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAM) ve Langmuir-Blodgett (LB) yüzeyler,

olarak sıralanabilir [23-25].

Deneylerimiz sırasında elektrokimyasal yükseltgenme kullandığımızdan sadece bu yöntem hakkında aşağıda bilgi verilmiştir.

3.2.1. Elektrokimyasal yükseltgenme

CV yöntemi kullanılarak elektrokimyasal yükseltgenme yöntemi ile amin, tiyol ve alkol grubu içeren bileşikler sulu ortamda GCE, Pt veya Au gibi bir çalışma elektroduna tutturulabilmektedir. Genellikle ilk taramada molekül yüzeye bağlanır ve bundan dolayı sonraki döngülerde pik gözlenmez. Karbon ve azot elementleri ametal olduğundan amin yükseltgenmesi yönteminde ortamda oluşan amin radikali yüzeye kovalent bağla bağlanır. Bu şekilde kaplanan elektrot kararlı olmayabilir bundan dolayı elde edilen modifiye elektrodun, kaplandıktan hemen sonra kullanılması gerekmektedir. [26]



Şekil 3.1. GCE yüzeyinin amin yükseltgenmesi ile modifikasyonu

Alkol ve tiyol yükseltgenmesinde hidroksil veya tiyol gruplarından elektrot yüzeyine bağlanma söz konusudur. Alkol ve tiyol yükseltgenmesi ile modifikasyonlarında da aynı amin yükseltgenmesinde olduğu gibi, sulu ortamda çalışılırlar.

Elektrokimyasal yükseltgenme işlemlerine polimer modifikasyonları da örnektir. Elektroaktif monomerler (anilin, pirol, tiyofen) elektrot yüzeyinde elektriksel yöntemle

polimerleşmesiyle elde edilen yüzeyler genellikle iletken oldukları için oldukça fazla uygulama alanlarına sahiptirler.

3.3. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Yalın yüzey ile modifiye edilmiş yüzey arasındaki farklılıkları ortaya koymak için yapılan işlemlere karakterizyon denir. Katı yüzeylerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini açıklamak birçok alan için önemlidir. Başta kimya olmak üzere biyoloji ve malzeme bilimi gibi bazı alanları ilgilendirir. Modifiye yüzeyler elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerle karakterize edilebilir. Karakterizasyon yöntemleri modifiye yüzey hakkında, elektroaktiflik, iletkenlik, elektron transfer hızı, hidrofilik-hidrofobik karakter, seçicilik, duyarlılık, kararlılık, yüzeydeki fonksiyonel gruplar, yüzeye bağlanma şekli ve pK_a değeri gibi pek çok bilgi verir. Aşağıda tez çalışmasında kullanılan yüzey karakterizasyon yöntemleri kısaca açıklanmıştır.

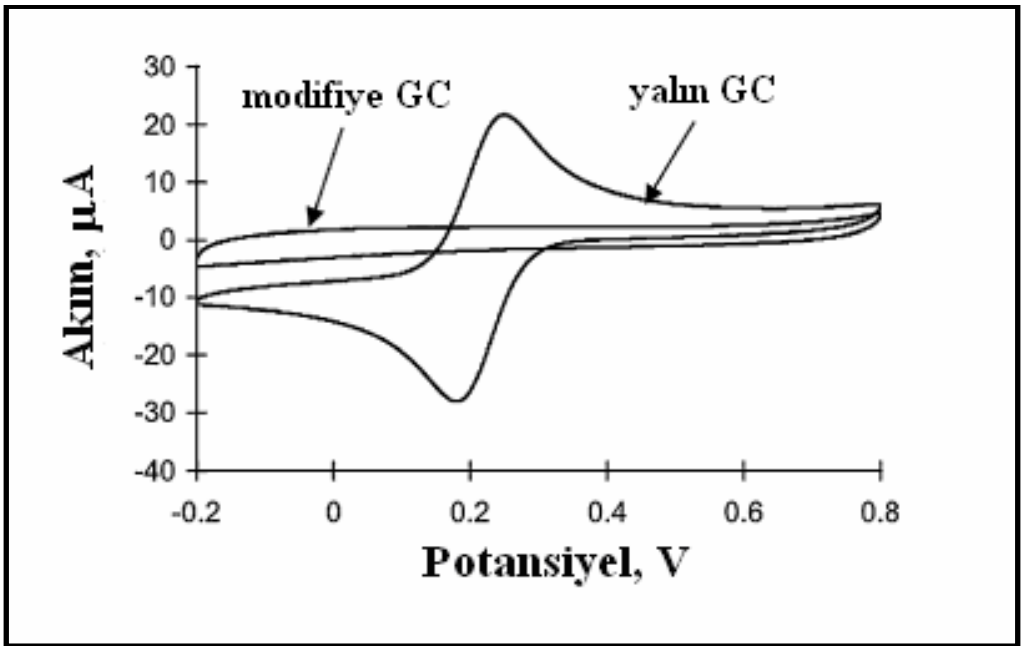
3.3.1. Elektrokimyasal yöntemler ile karakterizasyon

Elektrokimyasal yöntemler kullanılarak yalın elektrot yüzeyi ile modifiye yüzey arasındaki farklılıklar hızlı ve basit bir şekilde ortaya çıkarılır. Bu yöntemlere CV, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve elektrokimyasal kuvartz mikrobalans (EQCM) örnek olarak verilebilir. Bunların yanında bazı voltametrik yöntemlerle de karakterizasyon çalışmaları yapılabilir. Bunlar CA, kronokulometri ve hidrodinamik voltametridir. Bu tezde CV ve EIS çalışıldığından sadece bunlardan bahsedilmiştir.

<u>CV ile karakterizasyon</u>

Hızlı ve kolay uygulanabilir olmasından dolayı elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarında ilk başvurulan yöntemdir. Elektrot yüzeyinde modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği, modifiye elektrot yüzeyinin elektroaktif ya da iletken olup olmadığı, yüzeye tutturulan türlerde pH'ya duyarlı grupların bulunup bulunmadığı, elektron transfer hızını artırıcı ya da azaltıcı etki gösterip göstermediği, difüzyon kontrollü olup olmadığı, difüzyon katsayısı, elektron aktarım sayısı gibi özellikleri CV yöntemi kullanılarak hesaplanabilir. Ayrıca modifiye yüzeyde elektrokimyasal bir tepkimenin CV yöntemi ile karakterizasyonda, potasyum hekzasiyanoferrat (III) ($K_3[Fe(CN)]_6$), $Ru(NH_3)_6^{3+}$, DA,

ferrosen gibi yalın elektrot yüzeyinde hızlı elektron transfer kinetiğine sahip redoks çiftleri ile AA kullanılır. Redoks çiftlerin yalın yüzey ile modifiye yüzey arasındaki elektron transfer hızları Şekil 3.2'deki CV voltamogramları karşılaştırılarak modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği anlaşılabilir [27].

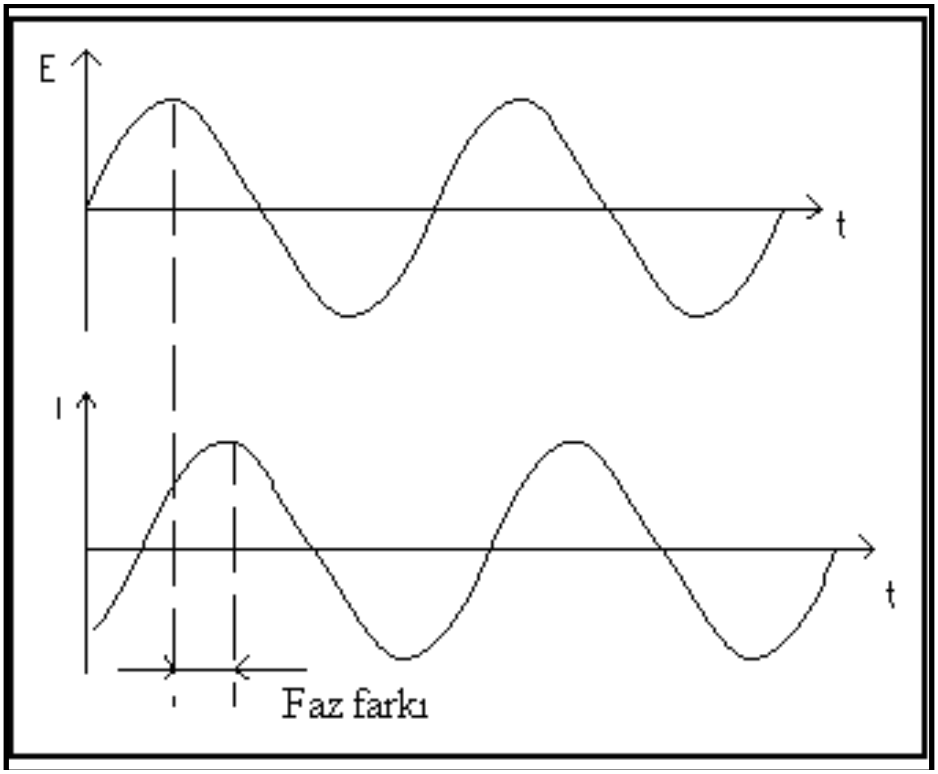


Şekil 3.2. Potasyum hekzasiyanoferrat (III) ($K_3[Fe(CN)]_6$) redoks probun, modifiye GCE ve yalın GCE yüzeyindeki davranış voltamogramı

EIS ile karakterizasyon

EIS, malzemelerin elektriksel özelliklerini ve elektronik olarak iletken elektrotlar ile bu malzemelerin ara yüzeylerini karakterize eden yeni ve güçlü bir yöntemdir. EIS ölçümleri, frekans değişimlerine bağlı olarak yapılan, elektrokimyasal sistemlerin incelenmesinde çok kullanılan hassas bir yöntemdir. Uygulanan potansiyelin genliğinin oldukça düşük olması sayesinde modifiye yüzeydeki moleküllerin zarar görmeden karakterize edilmesini sağlar. Bu yöntemde, sabit potansiyele sahip bir doğru akım uygulanan sisteme, düşük genlikli bir alternatif akım sinyali verilerek sistemin davranışı ölçüldüğünden dolayı, sistem denge durumundan uzaklaşmamaktadır. EIS ile yapılan analizlerde, yüzey yapısı ve yüzeyde gerçekleşen tepkimeler hakkında bilgi elde edilebilir. Bu yöntem ile bir sistemin ara yüzeylerindeki statik özellikler, dielektrik sabitleri, iletkenlik, yük transfer veya adsorpsiyon olaylarındaki dinamik değişimler hakkında nicel bilgi elde etmek mümkün olabilmektedir. EIS yönteminde esasen Ohm kanunu R=E/I geçerlidir. İdeal bir direnç kaynağında bütün

akım ve voltaj değerleri Ohm kanununa uyar. Kaynağın direnci frekanstan bağımsızdır ve kaynağa gelen AC akımı ile voltaj sinyalleri birbiriyle uyumludur. EIS ölçümleri genellikle, 5-50 mV arasındaki düşük genlikli bir sinyal ve 0,001 Hz ile 100 000 Hz aralığındaki frekans değerlerinde alınır. Uygulanan AC potansiyeli sinüs dalgasıdır. Bu potansiyelde frekans değişimi ile impedans ölçümü yapılır [20].



Şekil 3.3. Bir doğrusal sistemde sinüsoidal akımın davranışı

Uyarma sinyali zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde bulunabilir.

$$E(t) = E_0 \cos(wt) \tag{3.1}$$

E(t); t anındaki potansiyeli, E_0 genliği, *w* açısal frekansı (rad/s) ve *t* ise zamanı gösterir. Açısal frekans ile frekans (Hz) arasındaki ilişki aşağıda verilmiştir.

$$w = 2\pi f \tag{3.2}$$

Doğrusal bir sistemde uygulanan potansiyelin karşılığı olan I_t, farklı faz ($wt - \Phi$) ve genliktedir (I_0).

$$I(t) = I_0 \cos(wt - \Phi) \tag{3.3}$$

Bu durumda bir sistemin impedansı; Ohm yasasına uygun olarak aşağıda verilen eşitlik ile belirlenebilir.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(wt)}{I_0 \cos(wt - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(wt)}{\cos(wt - \phi)} \tag{3.4}$$

Eşitlik 3.4'ten $\frac{E_0}{I_0} = Z_0$ olduğu görülmektedir.

Eulers eşitliğine göre:

$$\exp(j\varphi) = \cos\varphi + j \sin\varphi \tag{3.5}$$

impedansın bir kompleks fonksiyon olarak gösterimi mümkündür.

Sisteme uygulanan potansiyel, sistemin cevabı olarak elde edilen akım ve impedansın kompleks bir sayı olarak gösterilişi aşağıda verildiği gibidir.

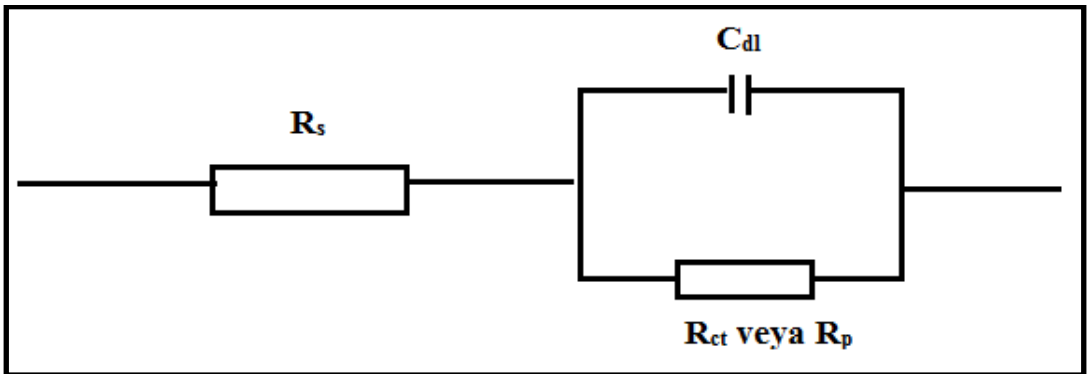
$$E(t) = E_0 \exp(jwt) \tag{3.6}$$

$$I(t) = I_0 \exp(jwt - j\phi) \tag{3.7}$$

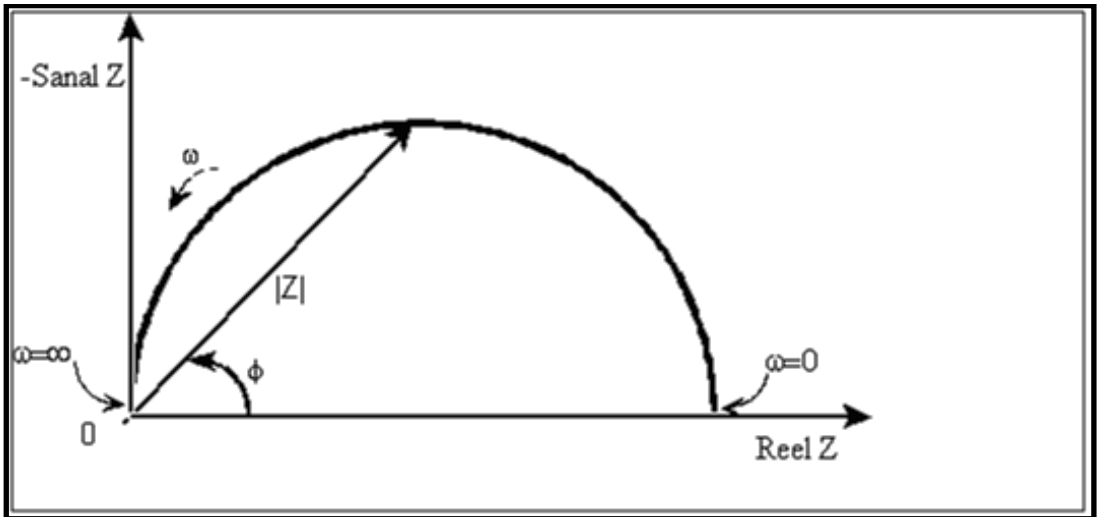
$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0(\cos\varphi + j\sin\varphi) \tag{3.8}$$

İmpedans (Zw) gerçek ve sanal bileşenleri içeren bir büyüklüktür. Gerçek bileşen x eksenine ve sanal bileşen y eksenine yerleştirildiğinde, elde edilen veri eğrisi Nyquist grafiği adını alır. Bu eğride y ekseni sanal bileşeni gösterdiği için negatiftir ve Nyquist eğrisi üzerindeki her nokta impedansın belli bir frekanstaki değerine karşılık gelir.

EIS için en basit devre Randles devresidir (Şekil 3.4). Bu devre, çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer direnci veya polarizasyon direncine sahiptir.



Şekil 3.4. Randles eşdeğer devresinin basit şematik gösterimi



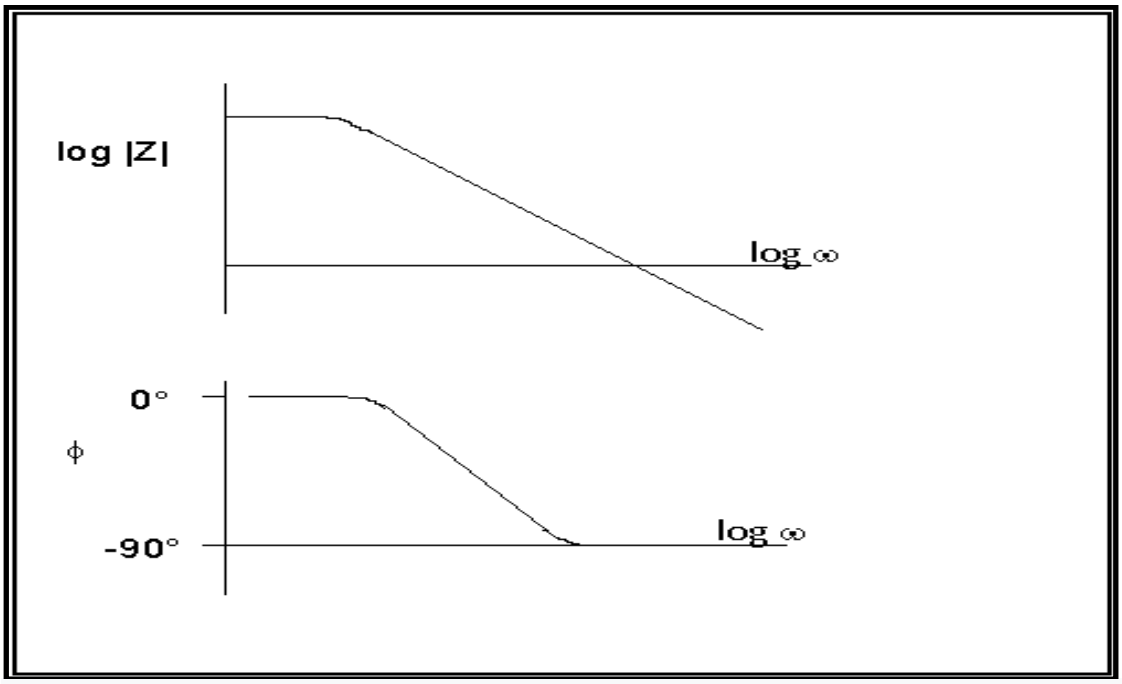
Şekil 3.5. Basit bir Randles tipi eşdeğer devre için tipik bir Nyquist eğrisinin gösterimi

Nyquist eğrisinde, eğrinin sağ tarafı düşük frekans ve sol tarafı ise yüksek frekans bölgelerini göstermektedir. Eğriden de anlaşılacağı üzere, tüm akım değerleri için geçerli olmamakla beraber, frekans arttıkça impedans genellikle azalır.

Nyquist eğrisi üzerinde impedans |Z| olarak gösterilir. ϕ açısı, bu vektör ile x ekseni arasındaki açıdır.

Nyquist grafiklerinin bir eksikliği, eğri üzerinde herhangi bir noktaya karşılık gelen frekans değerinin doğrudan belirlenememesidir.

Şekil 3.5'te basit bir eşdeğer devre için Nyquist eğrisi görülmektedir. Şekildeki yarım daire, tek zaman sabitli sistemlerin bir özelliğidir. Elektrokimyasal impedans eğrileri bazen birkaç zaman sabitli olabilir. Bu durumda bir veya daha fazla yarım daire içeren eğriler gözlenebilir. Nyquist grafiklerinin yanısıra veri değerlendirme yöntemi olarak Bode grafikleri de kullanılmaktadır. Bode grafiklerinde x eksenindeki frekansın logaritmasına karşı, y ekseninde impedansın mutlak değerinin logaritması ve faz açısı grafiğe geçirilir. Şekil 3.6'da gösterilen devreye ait Bode grafikleri aşağıdaki gibidir. Nyquist grafiklerinin aksine Bode grafiklerinden frekans hakkında bilgi edinilebilmektedir.



Şekil 3.6. Tek zaman sabitli basit bir eşdeğer devre için tipik Bode grafikleri

EIS ölçümleri sistemin kararlı olduğu denge durumunda yapılmaktadır. Fakat pratikte bu koşulları sağlamak zordur. Uzun süren impedans çalışmalarında, hücrede, çözeltideki safsızlıklardan kaynaklı adsorpsiyonlar, oksit tabakasının büyümesi, çözeltide tepkime ürünlerinin oluşması, kaplama tabakasının incelmesi ve sıcaklık değişimleri gibi faktörler nedeniyle değişimler söz konusu olabilir. Standart EIS analizleri kararlı olmayan sistemlerde oldukça hatalı sonuçlar verebilir.

EIS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile karşılaştırmak suretiyle kontrol edilir. Standart devre modellerinde çoğunlukla bulunan devre elemanları:

1. Dirençler (Çözelti direnci, yük transfer direnci gibi),
2. Kapasitörler,
3. İntüktörlerdir.

Yukarıdaki devre elemanlarının akım-potansiyel ilişkileri ve impedans değerleri Çizelge 3.1'de görülmektedir.

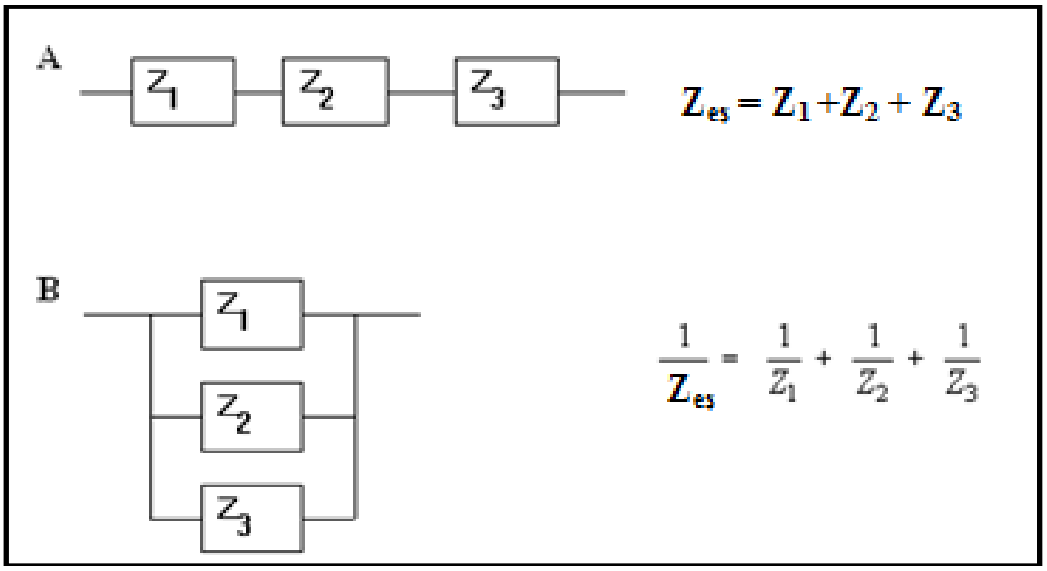
Çizelge 3.1. Yaygın görülen elektriksel devre elemanları

Devre elemanı	Akım potansiyel ilişkisi	İmpedans
Direnç	E = I R	Z = R
Kapasitans	E = L di/dt	Z = jwL
İndüktans	I = C dE/dt	Z = 1/jwC

Direncin impedansı, frekanstan bağımsızdır ve gerçek bileşene sahiptir. Bundan dolayı, direnç için akım ile potansiyel her zaman aynı fazlıdır.

İndüktansın impedansı, frekansın artmasıyla artar. İndüktans sadece bir sanal bileşen içerir, sonuçta indüktansın akımı ile potansiyel arasında 90^0 faz farkı vardır. Kapasitansın impedansı ise frekans arttıkça azalır. Sadece bir sanal bileşeni vardır ve kapasitörün akımı ile potansiyel arasında -90^0 faz farkı vardır.

Elektrokimyasal hücreler için kullanılan eşdeğer devre modellerinde, devre elemanlarının seri veya paralel bağlı kombinasyonları vardır.



Şekil 3.7. A) Seri ve B) Paralel bağlı impedans elemanlarının ve eşdeğer impedans ($Z_{eş}$) hesaplamalarının gösterilişi

Bir elektrokimyasal hücrenin eşdeğer devre modelinde genel olarak, elektrolit direnci, elektriksel çift tabaka kapasitansı, yük transfer direnci, difüzyon, kaplama kapasitansı, sabit faz elemanı ve gerçek indüktans gibi devre elemanları bulunmaktadır.

Çözelti direnci, elektrokimyasal hücrelerin impedansında önemli faktörlerden birisidir. Frekansın bir fonksiyonu değildir; R_e veya R_s ile gösterilir. Üç elektrotlu sistemlerde, hücrede, referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında hiç çözelti direnci olmadığı varsayılarak, referans elektrot ile karşıt elektrot arasındaki çözelti direnci sıfırlanır. Elektrolit çözeltinin direnci, iyonik derişime, iyonların cinsine, sıcaklığa ve akımın taşındığı ortamın geometrisine bağlıdır.

Çalışma elektrodu ile onu çevreleyen elektrolit arasındaki ara yüzeyde elektriksel çift tabaka bulunur. Bu çift tabaka, elektrot yüzeyine çözeltiden tutunan iyonlar tarafından oluşturulur. Temiz bir metal elektrot bir elektrolit çözeltisine daldırıldığında, elektrodun her cm^2 alanı için yaklaşık 30 µF büyüklüğünde bir kapasitansın oluştuğu tahmin edilmektedir. Çift tabaka kapasitansının büyüklüğü, esas olarak, elektrodun türüne ve pürüzlülüğüne, potansiyele, sıcaklığa, iyonik derişime, iyon türüne, oksit tabakalarına ve adsorpsiyona bağlıdır. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen toplam kapasite C_{dl} olarak gösterilmektedir.

Faradayik impedans olarak da adlandırılan R_{ct}, kinetik kontrollü elektrokimyasal tepkimelerde ortaya çıkan bir direnç türüdür. Bir elektrolit ortamla temas halinde olan bir

metal düşünüldüğünde, metal moleküllerinin yükseltgenerek çözünmesi ve bu esnada metal ve metal iyonları ile elektrolit arasında bir yük transferinin olması muhtemeldir. R_{ct}, tepkimenin türüne, sıcaklığa, tepkime ürünlerinin derişimine ve potansiyele bağlıdır.

Difüzyon, Warburg impedansı olarak bilinen bir impedans türü olarak belirtilebilir. Yüksek frekans değerlerinde Warburg impedansı, türler difüzlenebilecekleri hareket yeteneğine sahip olmadıklarında nedeniyle düşük iken, düşük frekans bölgelerinde, türler daha uzak bölgelere difüzlenebildiklerinden yüksektir. Z_w veya W ile gösterilir.

Dielektrik olarak adlandırılan iki iletken tabaka, iletken olmayan bir ortam ile ayrıldığı zaman, bir kapasitans oluşur. Bu kapasitansın değeri, tabakaların boyutuna, tabakalar arasındaki mesafeye ve dielektriğin özelliklerine bağlıdır.

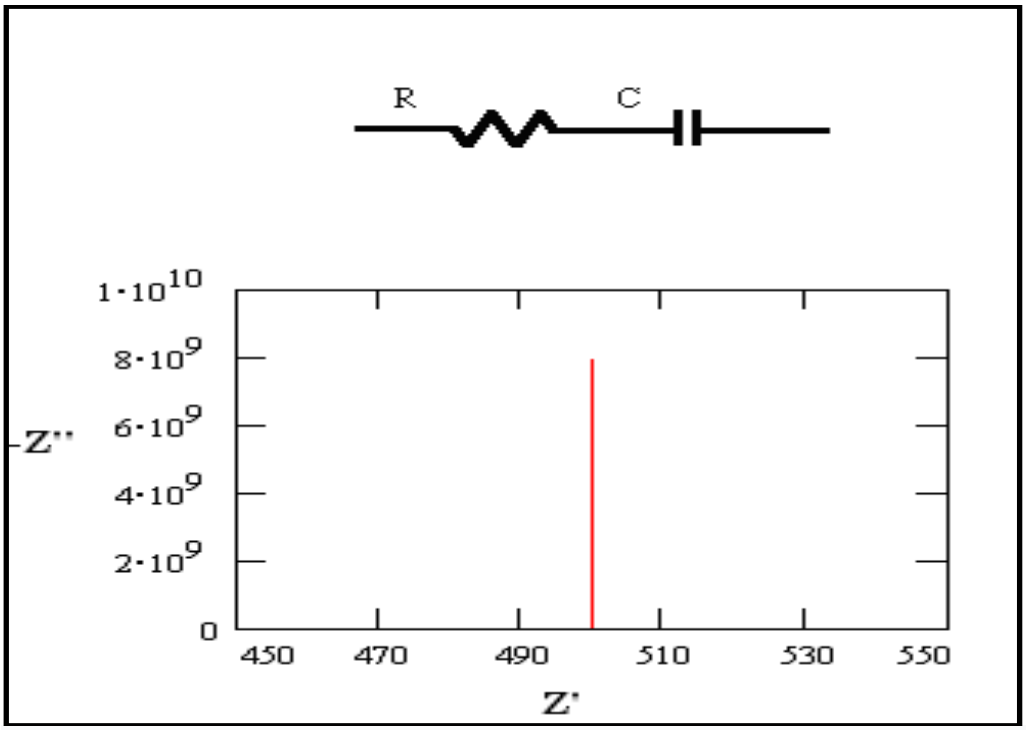
Kapasitörler, EIS deneylerinde çoğunlukla ideal davranıştan saparlar ve sabit faz elemanı (CPE) gibi rol oynarlar. Bir kapasitörün impedansı aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$Z = A(jw)^{-a} \tag{3.9}$$

Bu eşitlik, a=1 ve sabit A = 1/C olduğu zaman bir kapasitörü tanımlar. Sabit faz elemanı için a'nın değeri 1'den küçüktür ve 0'la 1 arasında değişir. Gerçek hücrelerde, çift tabaka kapasitansı genellikle kapasitör yerine CPE olarak davranır. Kapasitörün ideal davranıştan sapıp CPE gibi rol oynaması, Nyquist grafiklerinde elde edilen yarım daire şeklinin daha basık gözlenmesine neden olmaktadır.

EIS deney sonuçlarının yorumlanması esnasında sıkça kullanılan, en temel eşdeğer devre modelleri, Nyquist ve Bode grafikleri aşağıda açıklandığı gibidir.

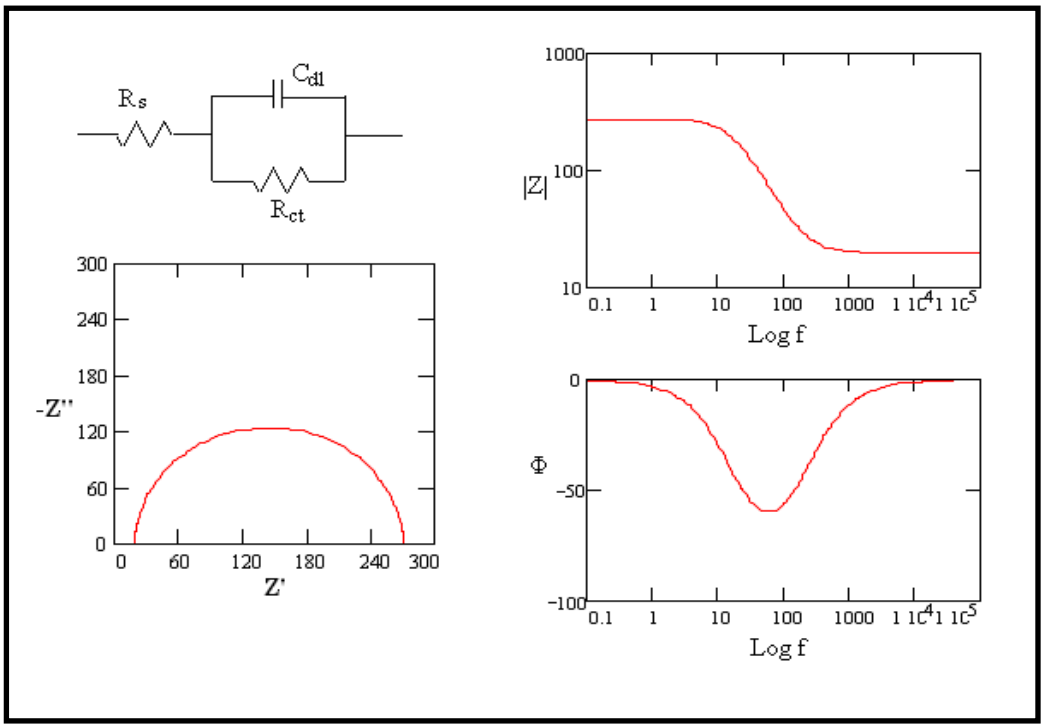
Sadece çözelti direnci ve kapasitans devre elemanlarından oluşan bir model olarak, çok yüksek impedans değerine sahip, dayanıklı bir kaplama ile kaplı metal düşünülebilir. Bu yüzey için eşdeğer devre modeli aşağıda görüldüğü gibi seri bağlı direnç ve kapasitans devre elemanlarını içerir.



Şekil 3.8. Direnç ve kapasitörden oluşan bir eşdeğer devre modeli ve Nyquist grafiği

Böyle bir eşdeğer devre modeli için kapasitans ve çözelti direncinin bulunması çoğu EIS sistemlerinde sınırlıdır.

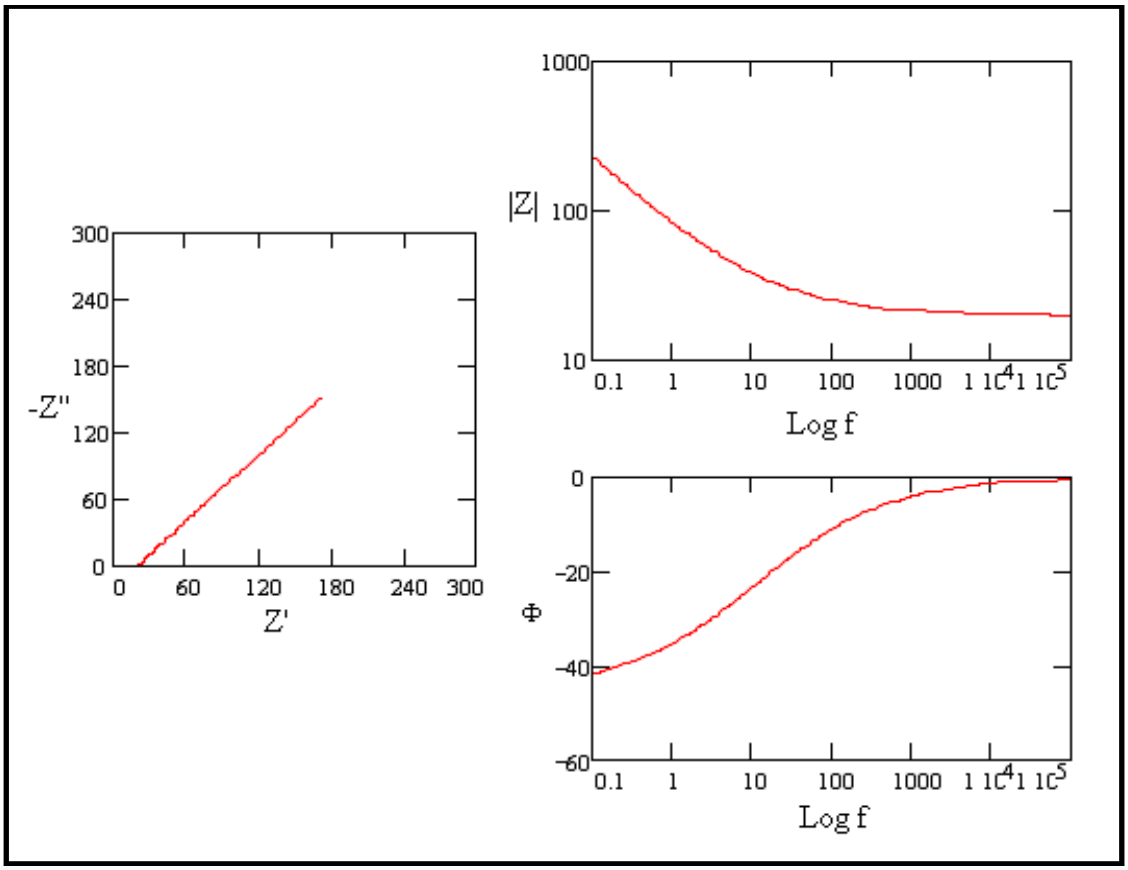
- Şekil 3.9'da daha önce bahsedilen Randles eşdeğer modeline ait Nyquist ve Bode grafikleri görülmektedir.



Şekil 3.9. Randles eşdeğer devre modeli, bu modele ait Nyquist ve Bode grafikleri

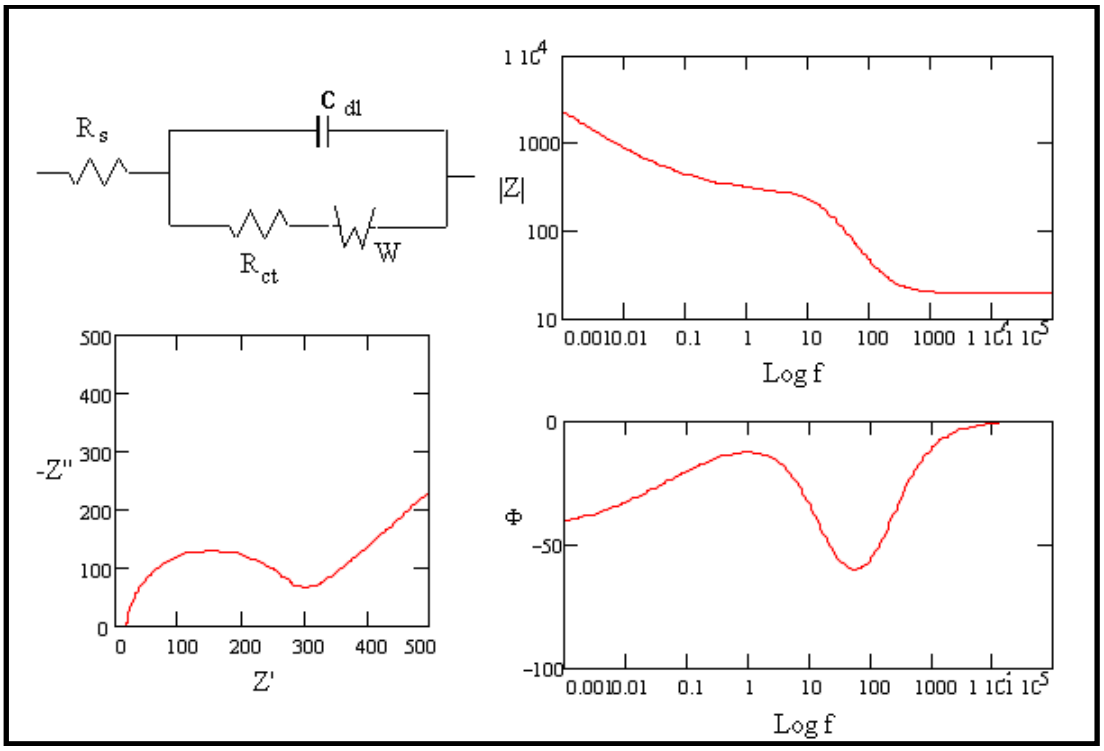
Randles hücresine ait Nyquist grafiği genellikle yarım daire şeklinde gözlenir. Çözelti direnci, gerçek eksenin yüksek frekans bölgelerindeki kayım değerinden belirlenebilir. Gerçek eksenin düşük frekans bölgelerindeki kayım değeri ise, diğer bir yaklaşımla yarım dairenin çapı, yük transfer direncinin bulunmasını sağlar.

Sadece, difüzyon ve diğer impedans devre elemanı olarak, seri bağlı çözelti direncini içeren bir Warburg impedans eşdeğer devre modeline ait Nyquist ve Bode grafikleri aşağıda gösterildiği şekildedir. Bode grafiğinde faz açısı 45^0'dir ve Nyquist grafiği, bu açının eğimiyle düz bir çizgi olarak gözlenir [28].



Şekil 3.10. Warburg impedansına ait Nyquist ve Bode grafiklerinin gösterimi

Warburg impedansına çift tabaka kapasitansı ve yük transfer direnci eklendiğinde eşdeğer devre modeli, Nyquist ve Bode grafikleri aşağıdaki gibi olacaktır. Böyle bir devre genellikle, hücrede kinetik ve difüzyon olaylarının birlikte olduğu durumlarda söz konusudur.



Şekil 3.11. Warburg impedans, çift tabaka kapasitans ve yük transfer direnci etkili eşdeğer devre modeli, Nyquist ve Bode grafikleri

1 mHz'e yakın düşük frekans bölgelerinde, warburg impedansı ve kapasitör arasındaki açı ve büyüklükteki farklılıklar daha iyi gözlenmektedir [29-32].

EIS, korozyon çalışmaları, metal kaplama çalışmaları, yarı iletken elektrotların özelliklerinin incelenmesi, biyosensörler, iletken ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesi, biyolojik sistemler, bataryalar ve ince organik film özelliklerinin tespiti gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

EIS yöntemi ile modifiye yüzeyin kaplanma yüzdesi (θ) ve elektron transfer hız sabiti (k^0) bulunabilir. Buna göre θ ve k^0 sırasıyla Eş. 3.10 ve 3.11'den bulunabilir.

$$\theta = 1 - \frac{R_{ct}^{\circ}}{Rct} \tag{3.10}$$

$$R_{ct} = \frac{RT}{(nF)^2 Ak^{o}C} \tag{3.11}$$

Bu eşitliklerde, $R_{ct}°$: temiz elektrot yüzeyine ait yük transfer direnci (Ω), R_{ct}: modifiye elektrot yüzeyine ait yük aktarım direnci (Ω), *n*: aktarılan elektron sayısı, *F*: Faraday sabiti, 96485 C/mol, *A*: elektrodun yüzey alanı (cm^2), *C*: redoks çiftinin molar derişimi (mol/cm^3), *R*: Rayleigh sabiti, 8,314, *T*: sıcaklık, Kelvin.

3.3.2. Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler

Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler, yüzeye bağlanan atomların türleri, kalınlık, gibi yalın yüzey ile modifiye yüzey arasında farklılıkları aydınlatabilen yüzey karakterizasyon yöntemleridir. Bu yöntemler arasında,

- X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS veya ESCA),
- İnfrared (IR) ve Raman spektroskopileri,
- Elipsometri,
- Profilometri,
- Temas açısı ölçümü (CAM),
- Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM),
- Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM),
- Taramalı elektron mikroskopisi (SEM),

sıklıkla kullanılır. Bu tez kapsamında sadece yararlanılan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), infrared (IR) ve temas açısı ölçümü (CAM) yöntemlerinden bahsedilmiştir.

XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi)

XPS yöntemi, örneğin atomik bileşimi, incelenen elementin bileşik yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında bilgi veren bir yüzey karakterizasyon yöntemidir. Bir atoma düşük vakum ortamında (10^{-8}-10^{-9} torr) gönderilen *hv* enerjili monokromatik X-ışını demeti, atomun bağlanma enerjisi (Eb) seviyesindeki K kabuklarından bir elektronu koparır. Saçılan elektronların kinetik enerjilerinin ölçümü, bu yöntemin temelini oluşturur. Fırlatılan elektronun kinetik enerjisi, örneğe gönderilen X-ışınlarının enerjisine bağlıdır. Örnek maddesinin absorpladığı X-ışınlarının enerjisinin bir kısmı elektronun bağlanma enerjisini yenmek için kullanılır; geri kalanı fırlatılan elektronun kinetik enerjisi olarak ortaya çıkar. X-ışını kaynakları olarak genellikle MgKα (1253,6 eV) ve AlKα (1486,6 eV) kullanılır.

Bağlanma enerjisi elemente özgüdür; dolayısıyla nitel analiz yapılabilir. XPS sonucunda elde edilen verilerden, yüzeydeki atomik bileşimin % dağılımı, stokiyometrik oranları ve yüzeyin atomik bileşimindeki değişimin miktarı hakkında bilgi edinilebilir. Bağlanma enerjisindeki değişim ile ayrıca bir atomun kimyasal çevresi hakkında bilgi edinilebilir

IR (İnfrared spektroskopisi)

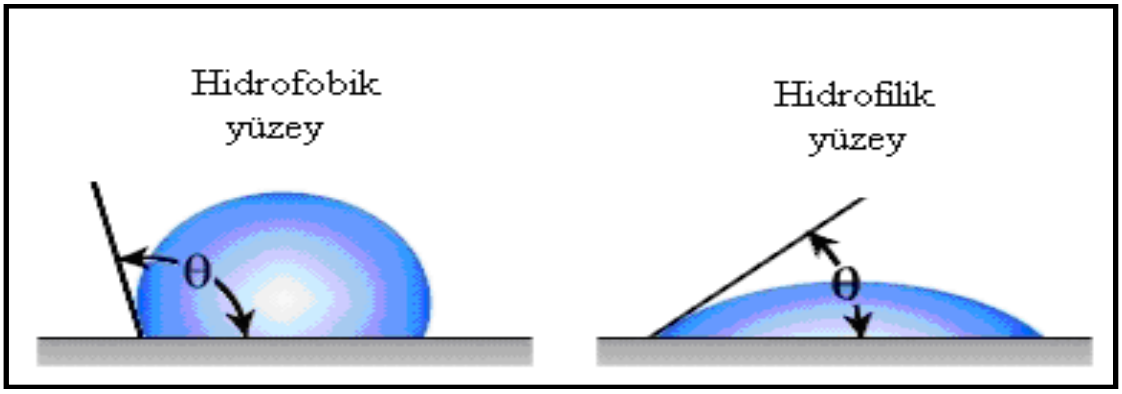
IR, moleküllerdeki fonksiyonel grupların, infrared bölgedeki ışınları (0,78-1000 μm dalga boylu veya 12800-10 cm^{-1} dalga sayılı) absorplaması sonucu titreşim durumlarındaki değişimlerin ölçümünü esas alan, madde tüketmeyen, hızlı ve duyarlı bir analiz yöntemidir. Dipol momentinde net bir değişme meydana gelen grupların IR spektrumları alınabilmektedir; ancak IR ışını modifiye yüzey üzerindeki moleküllerle etkileştiği halde, titreşim frekanslarındaki değişimlerin tespitinin zor olması gibi bazı zorluklarla karşılaşılmaktadır. Çok tabakalı polimer kaplı yüzeyler açı ayarlamalı FTIR sistemleriyle karakterize edilebilmektedir. Ancak daha ince filmlerin IR'sini almak biraz daha güçtür. Bu tür yüzeylerin analizi yansıtmalı absorpsiyon infrared (RAIRS) ya da yansıması azaltılmış infrared spektroskopisi (ATR) gibi sistemler kullanılarak yapılabilmektedir.

Yüzey karakterizasyon çalışmalarında, kullanılan taban malzemenin IR spektrumu, modifiye yüzeyin IR spektrumundan çıkarılır ve fark spektrum, kaplanan malzemenin spektrumuyla karşılaştırılarak modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği ispatlanabilir.

CAM (Temas açısı ölçümü)

CAM, katı yüzeylerin üzerine damlatılan sıvı ile yüzeyde meydana gelen değişiklikleri belirlemede kullanılan pratik ve kullanışlı bir yöntemdir. Temas açı yönteminde, sıvı-katı ve sıvı-sıvı ara yüzeyleri tarafından biçimlendirilen θ açısı ölçülür. θ değerinin düşük olması, sıvının katı yüzeyde yayıldığını, ıslanmanın yüksek olduğunu gösterirken; yüksek θ değeri ıslanma miktarının az olduğunu ifade eder. θ değerinin 0 olması tamamen ıslanmayı gösterir. Temas açısı ölçümleri, yüzeyin hidrofobik-hidrofilik karakterinin belirlenmesinde, yüzey enerjisi hesaplamalarında, yüzey pürüzlülüğünün karakterizasyonunda kullanılabilir. Büyük bir temas açısı sıvı katı çekim kuvvetlerinin azlığının, küçük bir temas açısı ise bu kuvvetlerin büyük olmasının bir göstergesidir. Bu açının değerlendirilmesi 90^0 üzerinden yapılır. Açının 90^0'ye yakın olması yüzeyin hidrofobik ve hidrofilikliği hakkında bilgi verir

ve 90^0'ye ne kadar yakınsa yüzey o kadar hidrofobiktir. Temas açısının büyüklüğü, katı yüzeyin düzlüğü ve temizliği ile bağlantılıdır.



Şekil 3.12. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı değişimi

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Uzun ve arkadaşları (2014) çalışmalarında bir camsı karbon elektrodu 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroboratın asetonitril içindeki N- (1-H-indol-3-il) metilen tiyazol-2-amin (IMT2A) ile dönüşümlü voltametri yöntemini kullanarak 0,8 V ile 1,6 V aralığında 100 mVs^{-1}tarama hızıyla 15 döngü yaparak kaplamışlardır. Modifiye GC yüzeyi (IMT2A-GC) dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, temas açısı ölçümü, profilometri, fourier dönüşüm spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve atomik kuvvet mikroskopisi ile karakterize etmişlerdir. IMT2A için transfer olan elektron sayısını ve difüzyon katsayısını, ultra mikro elektrod (UME) kullanarak hesaplamışlardır.

Wang ve arkadaşları (2012) karnıbahar gibi bitkilerde analiz yapmak için basit bir geri akış yöntemiyle elektrod hazırlamışlar ve XRD, FT-IR, SEM ve XPS yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Yöntem, mikrogram düzeyinde Cd (II), Pb (ll), Cu (II), ve Hg (II) katyonlarının aynı anda tayinlerinde başarı sağlamışlardır. Elektrokimyasal olarak kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) kullanmışlardır. Modifiye elektrod Cd (II), Pb (II), Cu (II), Hg (II) tayini için mükemmel hassas ve kararlılık göstermiştir. pH, biriktirme potansiyeli ve süresi gibi parametreleri metal tayini için belirlemişlerdir.

Lin ve arkadaşları (2007) yeni bir tür olan $Mo_6S_{9-X}I_X$ nano malzemeleri elektrokimyasal sensör olarak kullanmışlar ve modifiye GCE ile diferansiyel puls anodik sıyırma yöntemini kullanarak eş zamanlı olarak Cd (II), Pb (ll) ve Cu (II) katyonlarının tayinini gerçekleştirmişlerdir. pH, biriktirme potansiyeli ve süresi gibi parametreleri metal tayini için belirlemişler. Optimum koşullar altında sıyırma pik akımları, Cd (II) için 0,5~150 μgL^{-1} ve 1,5~450 μgL^{-1}, Pb (ll) için 0,8~240 μgL^{-1} 1,5~450 μgL^{-1} ve Cu (II) için 0,8~240 μgL^{-1} derişim değerlerinde, derişim artışı ile doğrusal olarak artmaktadır. Cd (II), Pb (ll) ve Cu (II) için sırasıyla tespit sınırları (LOD) değerleri 0,1 μgL^{-1},0,45 μgL^{-1} ve 0,2 μgL^{-1} olarak bulunmuş ve bu değerlerin, modifiye olmayan elektrod için bulunan değerlerden çok daha küçük olduğu belirtilmiştir. Bu geliştirilen elektrokimyasal sensör yüksek duyarlılık, kararlılık ve tekrarlanabilirlik sağlamış ve musluk suyunda metal tayini için kullanılmıştır.

Zhou ve arkadaşları (2016) çalışmalarında L-sistein / grafen-CS /GCE (L-cys / GR-CS / GCE) elektrodu hazırlamışlar ve hazırlanan modifiye elektrodu dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal AC empedans ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca, önerilen elektrot üzerine Cd (II) ve Pb (II) elektrokimyasal davranışları diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri (DPASV) yöntemiyle incelenmiştir. pH, biriktirme potansiyeli ve süresi gibi parametreleri metal tayini için belirlemişlerdir. Optimum koşullar altında, Cd (II) ve Pb (II) derişimleri ile DPASV tepki akımının lineer denklemleri I(uA) = 0,745C (µg / L) + 4,539 (R = 0,9986), I(µA) = 0,437C (µg / L) + 2,842 (R = 0,9983) dir ve gözlenebilme sınırı, sırasıyla 0,45 µg / L ve 0,12 µg / L bulmuşlardır. Son olarak, L-Cys / GR-CS / GCE elektrodu, Cd (II) ve Pb (II) tayin etmek için kullanmışlar ve uygulama örnekleri ile sonuçları ICP-AES ile karşılaştırılmışlardır. Bu tayin işlemini gıda güvenliği değerlendirmesi için yeni bir yöntem olarak kullanmışlardır.

Li ve arkadaşları (2014) grafen oksit (GO) ve thionine (TH) 'nin nano kompozitini π-π istiflemesiyle hazırlamışlardır. Daha sonra bu kompozitle camsı karbon elektrodu kaplayarak GO-TH/GCE hazırlamışlardır. Daha sonra 2-merkaptoetansülfonat (MES) kovalent bağlanma ile bu yüzeye tutturulmuş ve ERGO-TH-MES/GCE elektrodu hazırlamışlardır. Bu işlem elektrokimyasal kuvars kristal mikro (EQCM) yöntemiyle izlemişlerdir. Modifiye elektrodu kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile Cd (II) ve Pb (II) tayinine uygulamışlardır. Optimum koşullar altında, Cd (II) ve Pb (II) için 1 μgL^{-1} 'den 40 μgL^{-1} 'ye kadar kalibrasyon grafiği çizmişler ve tayin sınırı (S/N:3) olarak sırasıyla 0,1 μgL^{-1} ve 0,05 μgL^{-1} olarak tespit etmişlerdir. Geliştirilen elektrodu sulardaki metal tayinleri için kullanmışlardır.

Shahbazi ve arkadaşları (2016) çalışmalarını süt ürünlerinde bazı ağır metallerin derişimlerini belirlemek amacıyla yapmışlardır. İran'da yaz ve kış aylarında beş sanayi bölgesinden toplanan 250 örnekte diferansiyel puls anodik ve katodik sıyırma voltametrisini kullanarak tayin yapmışlardır. Ortalama olarak Pb (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II) ve Se (IV) değerleri sırasıyla: Çiğ sütte 140 , 1,11 , 427 , 571 , 2,19 μgkg^{-1} , pastörize sütte 9,59, 1,0, 378, 447, 1,79 μgkg^{-1} , peynirde 14,5, 1,25, 428, 586 1,68 μgkg^{-1} ve yoğurtta 7,54, 0,99, 399, 431, 1,23 μgkg^{-1} bulmuşlardır. Tüm ürünlerde metal derişim sınırlarının uluslararası standartlarda olduğunu bulmuşlardır. Sonuç olarak İran'da süt ve süt ürünleri tüketimi bir sağlık endişesi teşkil etmediğini söylemişlerdir.

Li ve arkadaşları (2010) bizmut film-grafit nanolifler-nafion-camsı karbon elektrodu (BiF/GNFS-NA/CRD) hazırlayarak, Cd (II) ve Pb (II) 'nın aynı anda tayini için kullanmışlardır. Modifiye elektrodun, elektrokimyasal özellikleri ve uygulamalarını incelemişlerdir. Biriktirme potansiyeli ve süresi ve bizmut iyon derişimi gibi parametreleri 0,10 M asetat pH:4,5 tampon çözeltisi içinde, eser metal iyonlarının belirlenmesi amacıyla optimize etmişlerdir. 10 dakika zenginleştirme ile en iyi koşullar altında tespit sınırı (LOD) 0,09 μgL^{-1} Cd (II) ve Pb (II) için 0,02 μgL^{-1} olarak bulmuşlardır. Gerçek numune olarak nehir suyu ve insan kanı gibi örnekleri seçmişlerdir.

Zhu ve arkadaşları (2014) altın nanoparçacık-grafen-sistein kompoziti ile camsı karbon elektrot (GCE) üzerine modifiye edilmiş bizmut filmi elektrot (Au-GN-Cys) elde edilmiş ve kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) kullanarak sulu çözelti içinde Cd (II) ve Pb (II)'nin, eş zamanlı elektrokimyasal tayini için hassas bir çalışma yapmışlardır. Optimum koşullar altında, kalibrasyon grafiği 0,5 μgL^{-1} - 40 μgL^{-1} arasında çizilmiş ve tespit sınırı olarak (S / N = 3) Cd (II) ve Pb (II) sırasıyla 0,1 μgL^{-1} , 0,05 μgL^{-1} olarak bulmuşlardır. Bazı metal katyonlarının girişim etkilerine bakılmış ve bu yöntemde fazla etkili olmadıklarını görmüşlerdir. Ayrıca, geliştirilmiş elektrotun iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğu görülmüştür.

Yuan ve arkadaşları (2004) Na-montmorillonit nanopartiküller (nano SWY-2) ile kimyasal olarak geliştirilmiş antrakinon (AQ) ile modifiye edilmiş bir elektrot (STE) geliştirmişlerdir. Bu elektrot ile kadmiyum (II) ve kurşun (II)'nin eser miktarlarının eş zamanlı tayini için diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) kullanmışlardır. Optimize çalışma koşullarında, tespit sınırı Cd (II) ve Pb (II) için sırasıyla 3 nM ve 1 nM olarak bulunmuştur. Kalibrasyon grafikleri 8,0 x 10^{-9} ile 1,0 x 10^{-6} mol L^{-1} (Cd II) ve 2 ,0 x 10^{-9} ile 1 ,0 × 10^{-6} mol L^{-1} Pb (II) derişim aralıklarında doğrusal olarak elde edilmiştir. Yönteme pek çok inorganik türün girişim etkilerinin olmadığı bulunmuştur. Bu nano-SW_Y-2-AQ CME birçok inorganik tür için yüksek hassasiyet, seçicilik ve tekrarlanabilirlik göstermiştir. Süt tozu, göl suyu numunelerinde Cd (II) ve Pb (II) eser seviyeleri saptanması için ekonomik ve güçlü bir yöntem olduğunu göstermişlerdir.

Al-Hossainy ve arkadaşları (2015) çalışmalarında altın nanoparçacık-grafen-selenosistein kompozitinin görünür bölge aralığında şeffaflığının 90-98% olduğunu bulmuşlardır. Altın nanoparçacık-grafen-selenosistein kullanarak yeni bir elektrokimyasal sensörü bizmut film

kaplı camsı karbon elektrot üzerine uygulayarak yeni bir elektrot elde etmişler ve bunu kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile Cd (II) ve Pb (II) tayinine uygulamışlardır. Tespit sınırı (LOD) olarak sırasıyla 0,08 ppb ve 0,05 ppb olarak bulmuşlardır. Son olarak altın nanoparçacık-grafen-selenosistein bizmut filmi modifiye camsı karbon elektrot başarıyla kadmiyum ve kurşun tayini için kullanmışlardır. Bu yöntemi çevresel örneklere uygulamışlardır.

Mohadesi ve arkadaşları (2010) çalışmalarında, bir ligand ile çok duvarlı karbon nanotüp modifikasyonuna odaklanmışlar ve 1- (2-piridilazo) -2-naftol ile modifiye camsı karbon elektrodu potansiyel uygulayarak elde etmişlerdir. Cd (II) tayini için 0,8 – 220,4 μgL^{-1} aralığında sıyırma voltametrisi ile kalibrasyon grafiği çizmişlerdir. Tespit sınırı (LOD) olarak 0,1 μgL^{-1} bulmuşlardır. Bu modifiye elektrodu bazı su örneklerinde Cd (II) tayini için kullanmışlardır.

Chamjangali ve arkadaşları (2017) çalışmalarında çok duvarlı karbon nanotüpler poli (pirokatekol mor) kompoziti ve bizmut filmi ile camsı karbon elektrodu kaplanmışlar (CRD) ve pH:5'de 0,1 M asetat tampon çözeltisi içinde Cd (II) ve Pb (II) iyonlarının aynı anda tayinini elektrokimyasal olarak araştırmışlardır. Bizmut film analit birikimini artırmış ve yalın GCE, CRD-MWCNT ve CRD-MWCNT / poli (PCV) elektrotlardan daha iyi olduğunu göstermiştir. Sıyırma için gerekli parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında, elektrot Cd (II) için 1,0 μgL^{-1} – 300,0 μgL^{-1} aralığında Pb (II) için ise 1,0 μgL^{-}200,0 μgL^{-1} aralığında iyi bir doğrusal tepki verdiğini bulmuşlardır. Tespit (LOD) sınırlarını ise sırasıyla 0,2 μgL^{-1} ve 0,4 μgL^{-1} bulmuşlardır. Bu yöntemle su örneklerinde eş zamanlı olarak Cd (II) ve Pb (II) tayini yapmışlardır.

Ouyang ve arkadaşları (2013) sulu çözelti içinde Zn (II), Cd (II), ve Pb (II), aynı anda tayini için yeni bir hassas elektrokimyasal yöntem geliştirilmişlerdir. Yöntem, yeni bir bimetalik Hg-Bi / tek duvarlı karbon nanotüpler (SWNTs) kompozitinin camsı karbon elektrotu (GCE) üzerine kaplanmasıyla elde edilen modifiye elektrotu kullanarak anodik sıyırmayla Zn (II), Cd (II) ve Pb (II) tayinleri araştırılmıştır. Katyonlar için kalibrasyon grafikleri çizilmiş ve Zn (II), Cd (II) için 2 doğrusal çalışma bölgesi, Pb (II) için tek doğrusal bölge bulmuşlardır. Zn (II), Cd (II) için tespit sınırı değeri 2 μgL^{-1} daha düşük, Pb (II) için 0,12μgL^{-1} olarak bulmuşlar. Standart ekleme yöntemini kullanarak nehir suyunda Zn (II), Cd (II), ve Pb(ll) tayini yapmışlardır. Bu yöntem su içindeki ağır metallerin tayininde kolay bir yol olarak

önerilmiştir. Buna ek olarak, elektrokimyasal yöntemlerde karbon nanotüplerin ağır metallerin analizinde başarı ile kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

Wu ve arkadaşları (2008) çalışmalarında bir bizmut / poli (p-aminobenzen sülfonik asit) (Bi / poli (p-ABSA)) sensörü geliştirmişlerdir. Pb (II), Cd (II) ve Zn (II) 'nin eş zamanlı olarak tayini için diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisini (DPASV) kullanmışlardır. Optimum koşullar altında, doğrusal çalışma aralığı olarak Cd (II) ve Zn (II) için 1,0 μgL^{-1} – 110,0 μgL^{-1} Pb (II) için 1,0 μgL^{-1} – 130,0 μgL^{-1} belirlemişlerdir. Tespit sınırları olarak Pb (II), Cd (II) ve Zn (II) sırasıyla 0,80 μgL^{-1} 0,63 μgL^{-1} ve 0,62 μgL^{-1} olarak bulmuşlardır. Son olarak bu yöntem nehir suyunda eş zamanlı olarak Pb (II), Cd (II) ve Zn (II) tayini için kullanılmış ve bulunan sonuçlar atomik absorpsiyon spektroskopisi ile bulunan sonuçlarla karşılaştırmışlardır.

Xiong ve arkadaşları (2016) çalışmalarında altın katkılı karbon köpüklerin Pb (II) ve Cu (II) 'nin eş zamanlı tespiti için hassas bir elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir. Karbon kaynağı olarak fenolik reçineleri ve altın kaynağı olarak asidik $HAuCl_4$'ü kullanıp yüksek sıcaklıkta (850 ° C) kararlı altın nanoparçacık katkılı karbon köpükleri hazırlamak için yeni bir emülsiyon polimerizasyonu-karbonizasyon yöntemi geliştirilmişlerdir. Hazırlanan Au-CF'ler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışını difraksiyonu (XRD), N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon analizi ile karakterize edildi. Diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisi (DPASV) tekniği, Pb (II) ve Cu (II)'nın tayini için kullanılmıştır. Destek elektrolitler, pH değeri dahil olmak üzere deneysel parametreler, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi de incelenmiştir. Optimum koşullar altında, tipik Au (%5,4) / CFs ile modifiye edilmiş altın elektrot, sırasıyla 5,2 nM ve 0,9 nM (S / N = 3) tespit limitleri ile Pb (II) ve Cu (II) birlikte tespitinde mükemmel elektrokimyasal tepki gösterir. Ayrıca, seçicilik ve girişim de yukarıdaki optimal koşullar altında incelenmiştir. Bu çalışma, çevresel kontrol gereksinimlerini karşılayan hassas elektrokimyasal sensörlerin inşası için asil metal süslemeli karbon bazlı malzemelerin üretilmesinde yeni bir yöntem sunmaktadır.

Gadgil ve arkadaşları (2016) çalışmalarında yan zincirinde, amid işlevselliğine sahip siyanopiridinyum bazlı bir monomerden türetilen bir poliolojen türevinin amid bağlantısını indirgeyici elektrosentezini çalışmışlardır. Büyüyen film, iyi tanımlanmış ve geri dönüşümlü bir iki aşamalı redoks tepkisi karakterini gösteren, voltammetri ile karakterize edildi. FTIR

analizi, amid bağlantısının kanıtını ve siyanopiridinyum kısımlarının poliolojene başarıyla indirildiğini göstermektedir. Yerinde çoklu ESR / UV-Vis-NIR spektroelektrokimyası ESR sinyalinde tek bir çizgi gösterir, böylece polaronları şarj / deşarj işlemi sırasında yer alan tek şarj taşıyıcısı olarak gösterir. Ayrıca, karakteristik bir UV-Vis absorpsiyon spektrumu, viologen oluşumunu doğrular. Son olarak, poliologen film ağır metal iyonları, Pb (II) eşzamanlı voltammetrik tayinine tabi tutulur, Cu (II) ve Hg (II). Poliolojen türevindeki amid bağlantısının sözde iki değerli metal iyonlarını karmaşık hale getirdiği, bunların düşük saptama limitleriyle hassas ve eş zamanlı olarak belirlenmelerine olanak sağladığı varsayılmaktadır.

Yue ve arkadaşları (2016) çalışmalarında anodik sıyırma yöntemi ile (ASV) Pb (II), Cd (II) ve Zn (II) katyonları tayinini gerçekleştirmişlerdir. Tespit için Osteryoung kare dalga sıyırma voltammetrisi (OSWSV) seçildi. MCFCNT'ler, CNT yapısında kalıntı geçiş metalinin serbest kalmasına yol açan Carbo Thermal Carbide Conversion yöntemi ile sentezlenmiştir. Yeni malzeme, Pb (II), Cd (II) ve Zn (II) gibi ağır metal iyonlarının tespitinde çok iyi sonuçlar vermiştir. Hesaplanan tespit sınırları, Pb (II), Cd (II) ve Zn (II) için sırasıyla 13 nM, 32 nM ve 50 nM olarak bulunmuştur.

Li ve arkadaşları (2015) çalışmalarında yüksek adsorptif WO *x* -etilendiamin nanotellerine dayanarak Pb (II) ' nın seçici ve hassas olarak elektrokimyasal tayinini gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal karakterizasyon ve bağlı Pb (II) iyonunun tespiti, yüksek yüzey / hacim oranına sahip nanoteller ve bol miktarda amino grubu , iyi tekrarlanabilirlik ile Pb- EDA modifiye edilmiş elektrotun seçici ve hassas elektrokimyasal olarak belirlenmesi için sentezlenmiştir. Modifiye edilmiş elektrot Pb'ye karşı seçici tepki gösterdi ve kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile yapıldı. Optimize edilmiş koşullar altında, WO *x* -EDA bazlı hibrid nanotellerin Pb için umut verici pratik uygulamasını gösteren, iyi bir seçicilik ve hassasiyet ve kabul edilebilir bir kararlılık ve tekrarlanabilirlik sergilediğini belirtmişlerdir.

Xie ve arkadaşları (2015) çalışmalarında grafen / CeO_2 hibrit malzemeleri, kadmiyum (II), kurşun (II), bakır (II) ve cıva (II) katyonlarının eş zamanlı olarak elektrokimyasal tayini için kullanmışlardır. CeO_2 nanoparçacık bezemeli grafen hibrid, hidro-termal yöntemle hazırlandı ve bunların ağır metal iyonlarının elektro- kimyasal tespitindeki uygulamaları araştırıldı. Modifiye elektrot X ışını kırınımı (XRD), taramalı

elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize.edilmiştir. Dört ağır metal iyonunun grafen / eO_2 hibrit nanokompozit modifiye camsı karbon elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışı asetat tampon çözeltisinde diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) ile araştırılmıştır. Yalın GCE ile karşılaştırıldığında, önerilen elektrot ağır metal iyonlarının tespitinde gelişmiş analitik performans özellikleri göstermiştir. Optimum koşullar altında, deneylerde düşük konsantrasyonda yüksek hassasiyetle Cd (II), Pb (II), Cu (II) ve Hg (II)'ı aynı anda tayin etmişlerdir.

Chen ve arkadaşları (2014) poli (kristal menekşe) / grafen-modifiye elektrot geliştirmişler (PCV / Gr / GCE) ve su örneklerinde Pb (II) ve Cd (II)' nın aynı anda tayini için dönüşümlü voltammetri kullanalarak incelemişlerdir. Asetat tamponunda modifiye edilmiş elektrot, her iki türün indirgenmesi üzerinde mükemmel bir elektrokatalitik etki göstermiştir. Optimize edilmiş analitik koşullar altında, pH 4.6 asetat tamponunda diferansiyel puls voltammetrisi ile elde edilen Pb (II) ve Cd (II) pik akımları, 2.00×10^{-8} –1.95×10^{-5} mol L^{-1} aralığında ve 4.00×10^{-8} – 5.58×10^{-5} M konsantrasyonları aralığında doğrusal bir ilişki göstermiştir. Geliştirilen yöntem mükemmel hassasiyete, seçiciliğe, tekrarlanabilirliğe sahiptir ve su örneklerinde Pb (II) ve Cd (II) katyonları tayinine başarıyla uygulanmıştır.

Li ve arkadaşları (2016) çalışmalarında kurşun (II) ve kadmiyum (II) tayini için NiO modifiye camsı karbon elektrot yüzeyi geliştirmişlerdir. Tayinde kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) yöntemi kullanmışlardır. Bu arada, elektrokimyasal algılama etkilerini değerlendirmek için dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), BET yüzey alanı ve adsorpsiyon özelliğini incelemişlerdir. Sonuçlar, NiO modifiyeli GCE elektrotun Pb (II) için tespit sınırı (LOD) - Pb (II) (0.08 μM) ve Cd (II) (0.07 μM) olduğunu göstermektedir.

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Materyal ve Yöntem

5.1.1. Cihazlar

Deneylerin yapımında Electrochemical Work Station CHI 660B adlı elektroanalitik ölçüm cihazının dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri ve EIS yöntemleri kullanılmıştır.

XPS tayini, Thermo K-Alpha spektrometresinde gerçekleştirildi. X ışını kaynağı Al Kα X ışınlarıdır (tek renkli).

Tüm çözeltilerin pH'ını ölçmek için kombine cam elektrotlu Thermo Scientific Orion 4 plus pH / iletkenlik ölçer kullanılmıştır.

IR ölçümleri, Thermo scientific ID5 ATR IR spektroskopisi cihazında yapıldı.

Temas açısı ölçümleri Surface Electro Optics PHX 150 model, S.E.O. Co. LTD., Korea cihazında yapılmıştır.

5.1.2. Hücre ve elektrotlar

Deneylerde, çalışma elektrodu olarak 3 mm çapında BAS MF-2012 model GCE kullanılmıştır.

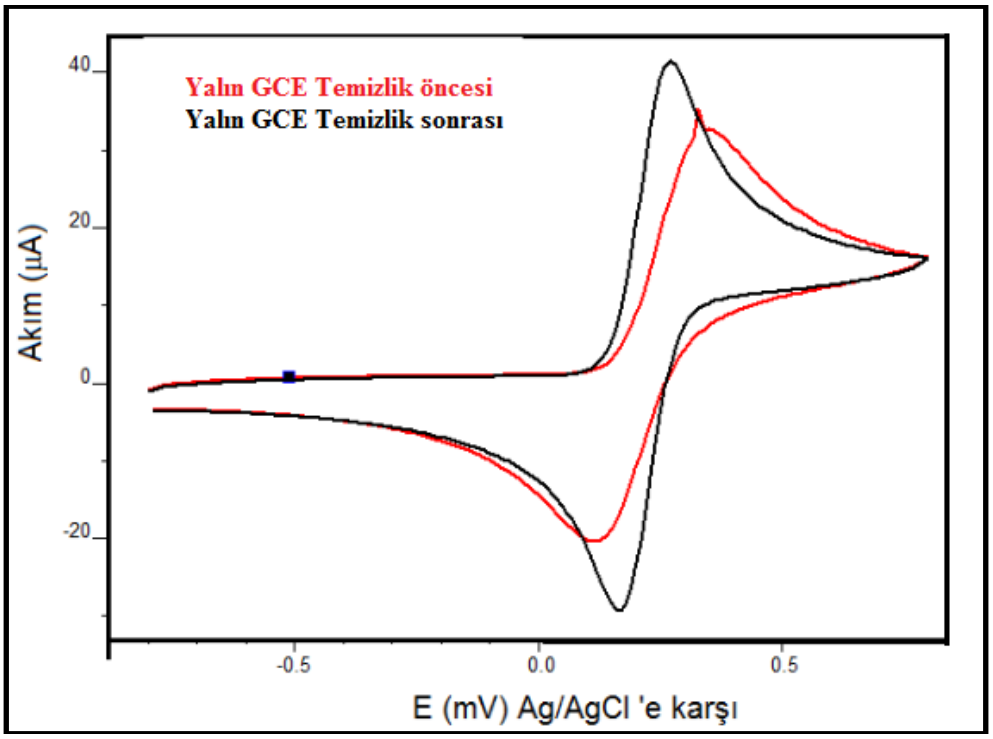


Şekil 5.1. BAS model MF-2012 GCE

Spektroskopik ölçümler için kullanılan GCE, Tokai GC-20 modeldir. Referans elektrot olarak susuz ortamlarda Ag/$AgNO_3$ (0,01 M olacak şekilde, 0,1 M TBATFB/MeCN içerisinde hazırlanmış) elektrodu kullanılırken, sulu ortamlarda Ag/AgCl/KCl (doy.) referans elektrodu kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır.

Ferrosen gibi tersinir ve pik potansiyelleri arasındaki farkı belirli olan bir referans madde kullanılarak pik potansiyelindeki kayma belirlenmelidir. Bu amaçla Ag/Ag^+ referans elektrodu kullanılarak, CV ile ferrosenin anot ve katot potansiyelleri arasındaki fark ölçülmüştür. Bu fark referans elektrodun kararlılığı ile ilgili bilgi vermektedir. Referans elektrodun gözenekli membranında kirlilik nedeniyle oluşabilecek tıkanmalar, iç çözelti derişimindeki değişmeler, çalışma ortamı çözeltisinin elektrodun içine sızması gibi nedenlerden dolayı deneysel sonuçları olumsuz olarak etkileyeceğinden bu işlem ayda bir tekrar edilmiştir.

Camsı karbon elektrotlar, Buehler P-4000 zımpara kağıdı ile zımparalandıktan sonra 0,3 ve 0,05 μm tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyon ile temizlenir. Sonra saf suyla yıkanır ve içinde saf su dolu behere konulur 5 dakika sonikasyon yapılır. 0,05 μm‟lık alümina ile tekrar zımparalandıktan sonra içinde saf su bulunan behere konularak 5 dakika daha sonikasyona tabi tutulur. Elektrodun ucu çok az asetonitril ile yıkanır ve içerisinde hacimce 1:1 oranında saf asetonitril-izopropil alkol karışımı ile 5 dakika sonikasyona tabi tutulur. Bu işlemin ardından elektrodun ucu saf su ile yıkanır ve elektrot kullanıma hazır hale getirilmiş olur.



Şekil 5.2. 1,0 x10^{-3} M ferrisiyanürün, 0,1 M KCl çözeltisinde GCE ile CV davranışı

Elektrokimyasal çalışmalarda, elektrotların laboratuvar ortamında açıkta bırakılmaması gerekir. Katı elektrotlar laboratuvar ortamında açıkta bırakıldığında, havadaki gaz molekülleri ve toz tanecikleri elektrot yüzeyine adsorplanarak elektrot yüzeyinin morfolojisini bozabilir.

5.1.3. Azot gazı

Modifikasyon işlemi ve kurşun iyonu tayini için yapılan her bir çalışmadan önce, oksijene ait indirgenme pikinin çalışmalara bozucu etkisini gidermek için, ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak gerekir. Bundan dolayı inert bir gaz olan azot gazı kullanılmıştır. Kullanılan azot gazı %99,999 saflıkta ve HABAŞ firmasından alınmıştır. Destek elektrolitten oksijenin giderilip giderilmediğini bulmak için deneyler yapılmış ve sonuçta 10 mL çözeltide 5 dakikadan sonra oksijenin indirgenme pikine rastlanmamıştır.

5.1.4. Saf su

Çözeltilerin hazırlanmasında ve tüm deneysel işlemlerde, Human Corporation firmasına ait saf su cihazından elde edilen deiyonize su (18,3 MΩ) kullanılmıştır.

5.1.5. Çözeltiler ve hazırlanışları

Çalışma boyunca kullanılan kimyasallar ve sarf malzemelerin seçiminde özen gösterilmiş, kimyasallar bulunabilen en saf halleriyle alındığı için herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmamıştır. Kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Merck, Sigma veya Aldrich firmalarından alınmıştır. Kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları aşağıdaki gibidir.

Bu çalışmada, yüzey modifikasyon çalışmasında kullanılan T3T (0,01011 gram) derişimi $1{,}0 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde hazırlanmıştır. Çözünmenin tam olması için hazırlanan çözelti kısa bir süre ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

H_2SO_4 çözeltisi: Saf suya derişik H_2SO_4 (%96, d:1,84 g/mL) eklenerek çalışılan derişimlerde çözeltiler elde edildi.

0,1 M NaOH çözeltisi: yaklaşık 0,4 gram NaOH (M_A:40,00 g/mol, Riedel-de Haen) bir miktar saf suda çözüldükten sonra çözelti 100 mL"ye tamamlandı. Bu çözeltiden seyreltmelerle değişik pH'larda çözeltiler elde edildi.

$HClO_4$ çözeltisi: Saf suya derişik $HClO_4$ (%60, d:1,53 g/mL, M_A: 100,46 g/mol) eklenerek çalışılan pH'da $HClO_4$ asit çözeltileri hazırlandı.

HNO_3 çözeltisi: Saf suya derişik HNO_3 (%70, d:1,42 g/mL, M_A:63,01g/mol, Merck) eklenerek çalışılan pH'da çözeltiler elde edildi.
HCl çözeltisi: Saf suya derişik HCl (%37, d:1,186 g/mL, M_A:36,5g/mol, Carlo Erba) eklenerek çalışılan pH'da çözeltiler elde edildi.

CV deneyi ile karakterizasyonlarda kullanılan redoks probların derişimleri $1{,}0\times10^{-3}$ M olup; organik madde, 0,1 M H_2SO_4'te, ferrosen 0,1 M TBATFB içeren MeCN'de, $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisi ise 0,1 M KCl çözeltisinde hazırlanmıştır.

EIS deneylerinde kullanılan ferrisiyanür/ferrosiyanür çözeltisi ise her iki türün de derişimi $1{,}0\times10^{-3}$ M olacak şekilde, $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ karışımı 0,1 M KCl çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır.

0,1 M KCl: 0,7455gram potasyum klorür (M_A:74,55 g/mol) alınır saf suyla 100ml'ye tamamlanır.

Na_2HPO_4/NaH_2PO_4 tamponu: 1,56 gram $NaH_2PO_4.2H_2O$ (M_A:156,01 g/mol, Merck, krist) alınır ve 0,017 gram $Na_2HPO_4.7H_2O$ (M_A:268,07 g/mol) alınarak 100 mL tampon çözeltisi hazırlandı.

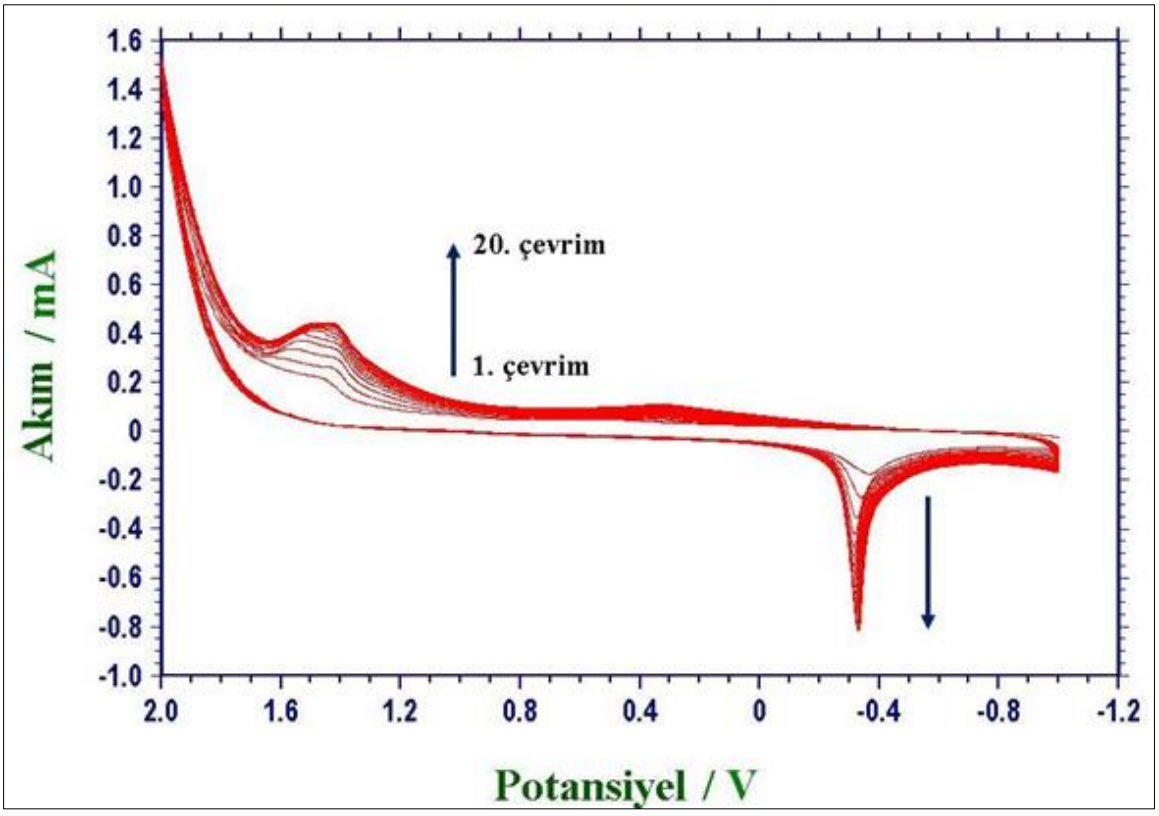
CH_3COOH/CH_3COONa tamponu: 0,6 mL CH_3COOH (%100, d:1,0495 g/mL) alınır ve üzerine 1,435 gram CH_3COONa (M_A:82,03 g/mol) konularak 100 mL tampon çözeltisi hazırlanır.

Britton-Robinson tamponu 2-12 pH aralığında hazırlanabilir. Bu çözelti, 0.23 mL asetik asit, 2,7 mL derişik H_3PO_4 (%96, d:1,89 g/mL, M_A: 98g/mol) ve 2,5 g H_3BO_3 (M_A:61,83 g/mol) 'ün karışımının saf suda çözülüp hacminin 0,1 litreye tamamlanması ile elde edilmiştir ve pH'sı yaklaşık 1,5 civarındadır. BR çözeltilerinin pH'ları, üzerine 0,2 M NaOH ilave edilerek istenilen değerlerde çözeltiler ayarlanmıştır.

6. ARAŞTIRMA BULGULARI

6.1. Elektrot Yüzeyinin T3T ile Kaplanması

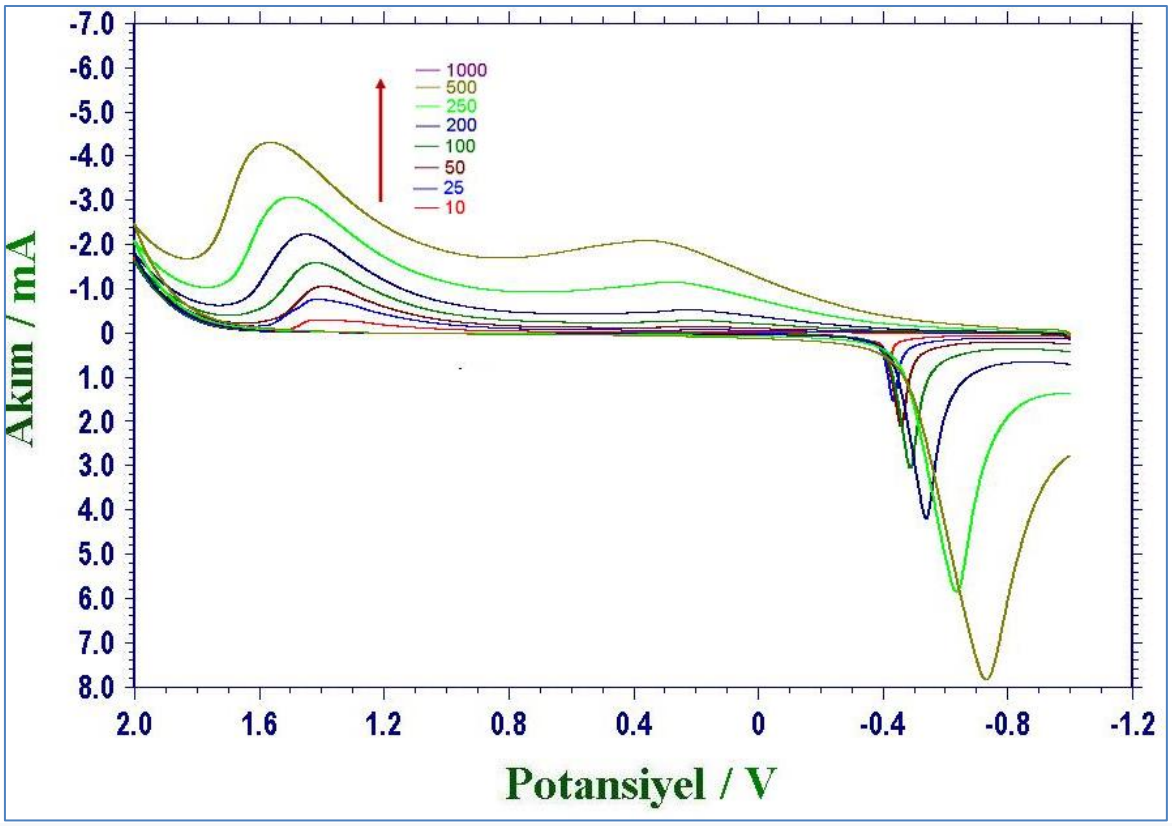
Modifikasyon işlemi için T3T (1H-1,2,4-triazol-3-tiyol) Şekil 2.1'de açık formülü verilen organik madde, 0,1 M H_2SO_4 içerisinde derişimi 1,0 x 10^{-3} M olacak şekilde çözülmüştür. Çözünmenin tam gerçekleşmesi için kısa süre ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Yüzeyi temizlenmiş GCE elektrot hazırlanan çözeltiye konulmuştur. Referans elektrot olarak Ag/Ag^+ (0,01M) elektrodu, karşıt elektrot olarak Pt elektrot kullanılmıştır. Organik maddenin GC elektrot yüzeyine bağlanması işlemi için en uygun şartların belirlenmesi amacıyla yapılan frekans ve döngü sayısı çalışmaları sonuçlarına dayanarak -1,0 V ile 2,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile CV yöntemi kullanılarak 20 döngü çevrim sonucunda T3T molekülün kaplanmasıyla yüzeyin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir [33].



Şekil 6.1. 1,0 x10^{-3} M organik maddenin (T3T) 0,1 M H_2SO_4 içeren ortamda GCE elektrot yüzeyine modifikasyon CV voltamogramı

6.2. Tarama Hızının T3T Molekülünün Pik Akım ve Potansiyel Değerlerine Olan Etkisi

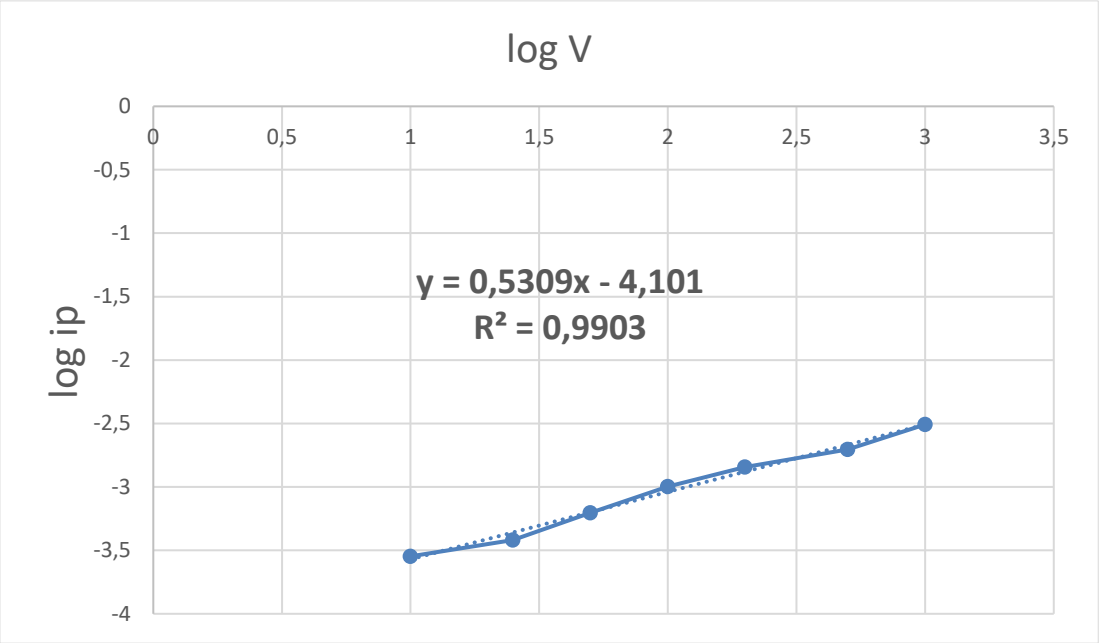
Tarama hızlarının (ν) 1,0 x 10^{-3} M T3T'nin oksidasyon tepe akımları üzerine etkisi GCE yüzeyinde 10 mV s^{-1} ile 1000 mV s^{-1} aralığında incelenmiştir. Daha yüksek tarama oranlarında geri dönüşü olmayan oksidasyon tepe akımlarının arttığı fark edildi.



Şekil 6.2. H_2SO_4'te GC elektrodunda farklı tarama oranlarında (10, 25, 50, 100, 200, 250, 500 ve 1000 mV s^{-1}) 1,0 x 10^{-3}M T3T GCE'nin CV voltammogramları

İleri yönde taramalar için Log ip (μA) ve log υ (mV s^{-1}) arasında doğrusal bir ilişki olduğu bulunmuştur. Bu ilişki aşağıdaki denkleme karşılık gelir:

log ip = 0,5309 log υ – 4,101; R^2 = 0,9903



Şekil 6.3. Pik akımın logaritması ile tarama hızının logaritması grafiği.

İşlem T3T'nin elektrot yüzeyine aktarım mekanizmasını kontrol için yapıldı. 0,5309 eğimi difüzyon kontrollü elektrot işlemleri için teorik olarak beklenen 0,5 değerine çok yakın olduğu bulundu. Dolayısıyla madde aktarımının difüzyon kontrollü olduğuna karar verildi [34-36].

6.3. Modifiye Yüzeyin Elektrokimyasal Tekniklerle Karakterizasyonu

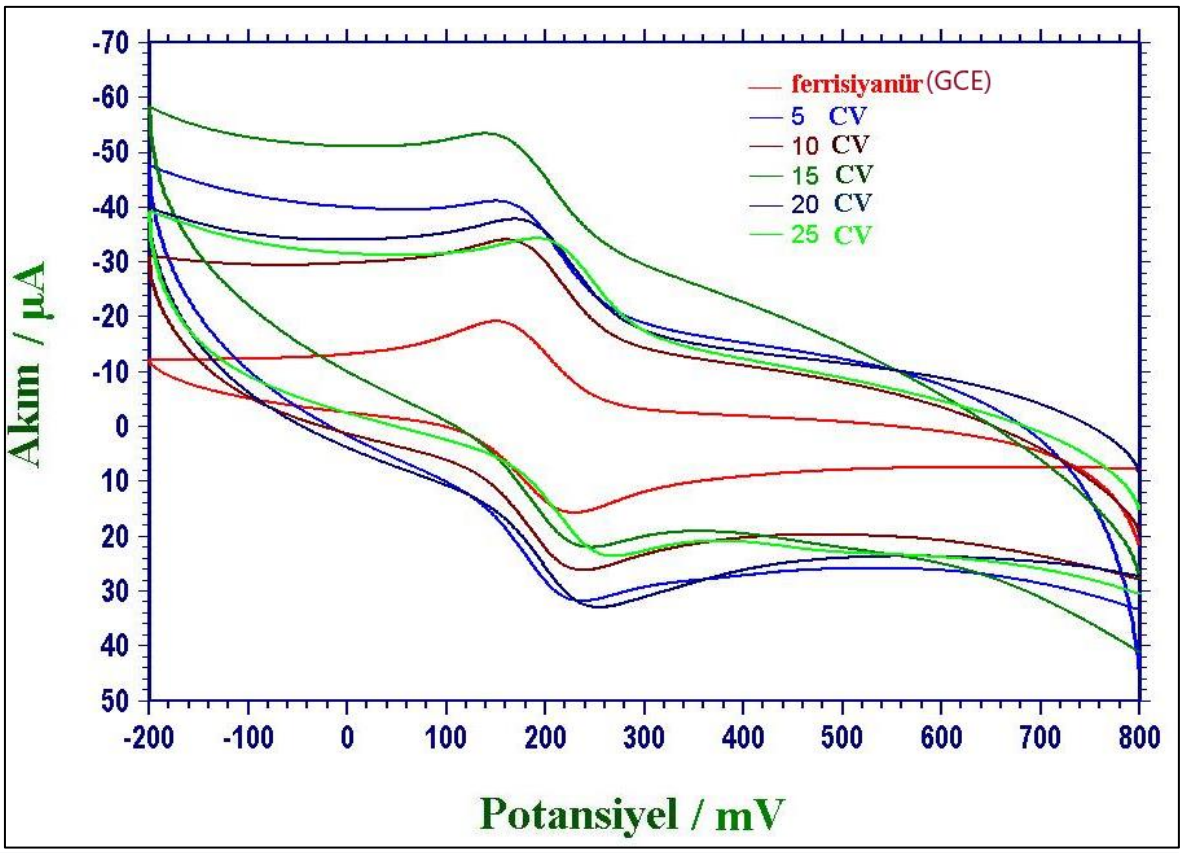
6.3.1. Redoks problar ve CV tekniği kullanarak karakterizasyon

Redoks problar yardımıyla, CV yöntemiyle elektrot yüzeyinin modifiye olup olmadığına karar verilebilmektedir. Yalın elektrot yüzeyinde hızlı elektron transferi varken, modifiye elektrot yüzeyinde elektron transferi az olabilir. Böylelikle elektrokimyasal davranışları yalın ve modifiye yüzey arasında birbirinden farklılık gösterebilir. Bu farklılık bize yüzeyin kaplanıp kaplanmadığı hakkında bilgi vermektedir [52].

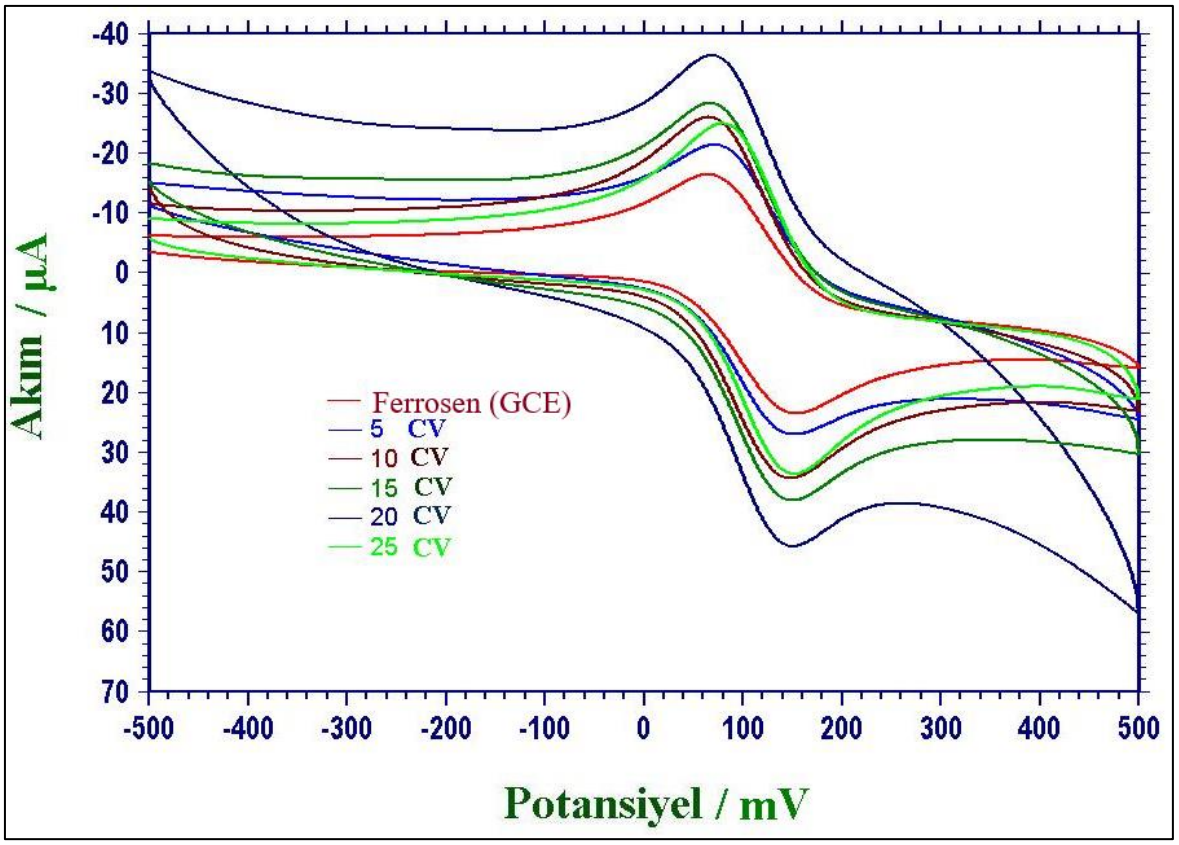
Bu çalışmada karakterizasyon, ferrisiyanür ve ferrosen redoks problarını kullanılarak CV tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Ferrosen probu, 0,1 M TBATFB içeren asetonitril'de derişimi 1,0 $\times 10^{-3}$ M olacak şekilde ferrosenin çözülmesiyle hazırlanmıştır. Yüzeylerin karakterizasyonu -0,5 V ile 0,5 V potansiyel aralığında pozitif taramayla yapılmıştır.

Ferrisiyanür testi, 0,1 M KCl'de çözülmüş 1,0 $\times 10^{-3}$ M $K_3Fe(CN)_6$ ile yapılmıştır. CV tarama aralığı-0,2 V ile 0,8 V olarak seçilmiştir.

Ferrosen ve ferrisiyanür testleri T3T maddesiyle sırasıyla 5, 10, 15, 20 ve 25 döngü ile modifiye edilmiş GC elektrotlar ile yapılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te görüldüğü gibidir. 20 CV ile kaplı elektrot her bir redoks probunda 5, 10, 15 ve 25 CV ile kaplı elektrotlara kıyasla elektron transferini daha yüksek oranda engellemiştir. Bu durum bize, 20 CV'de yüzeydeki kaplanma miktarının en fazla olduğunu göstermektedir.



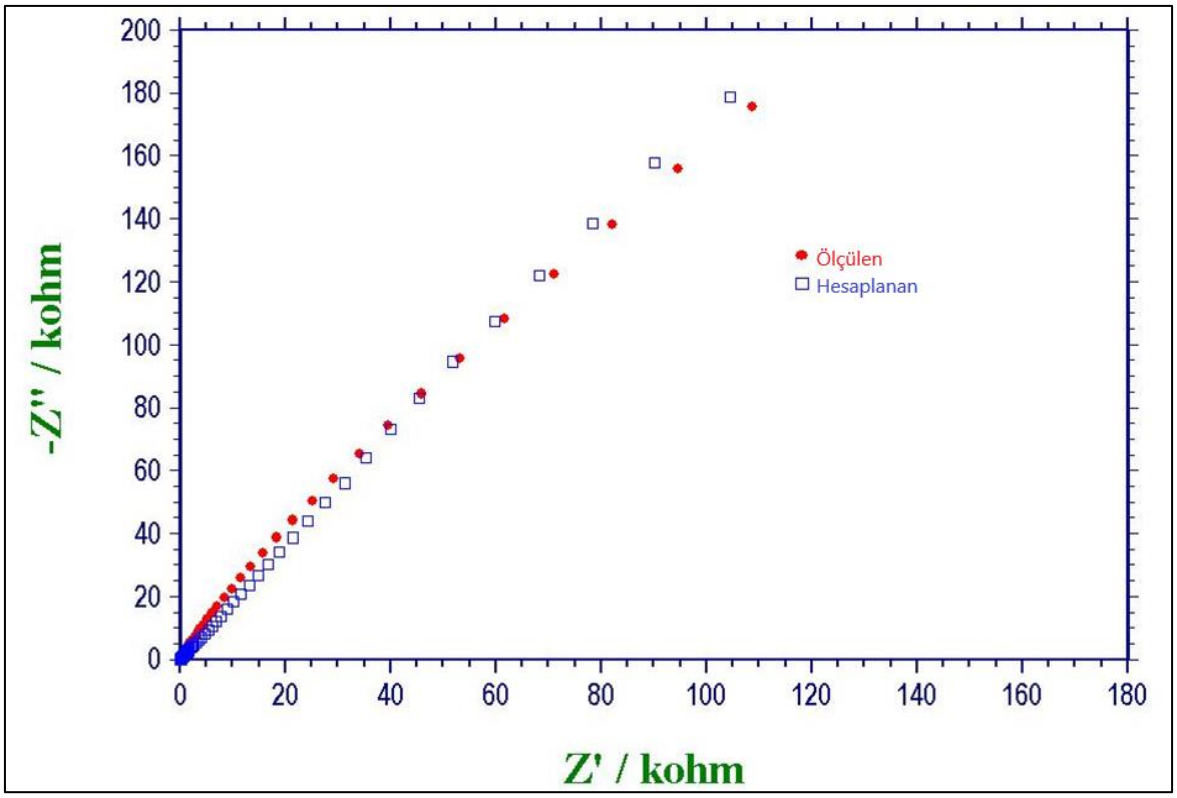
Şekil 6.4. Yalın GCE ve 5, 10, 15, 20, 25 CV'de kaplanmış modifiye elektrotların ferrisiyanür testi



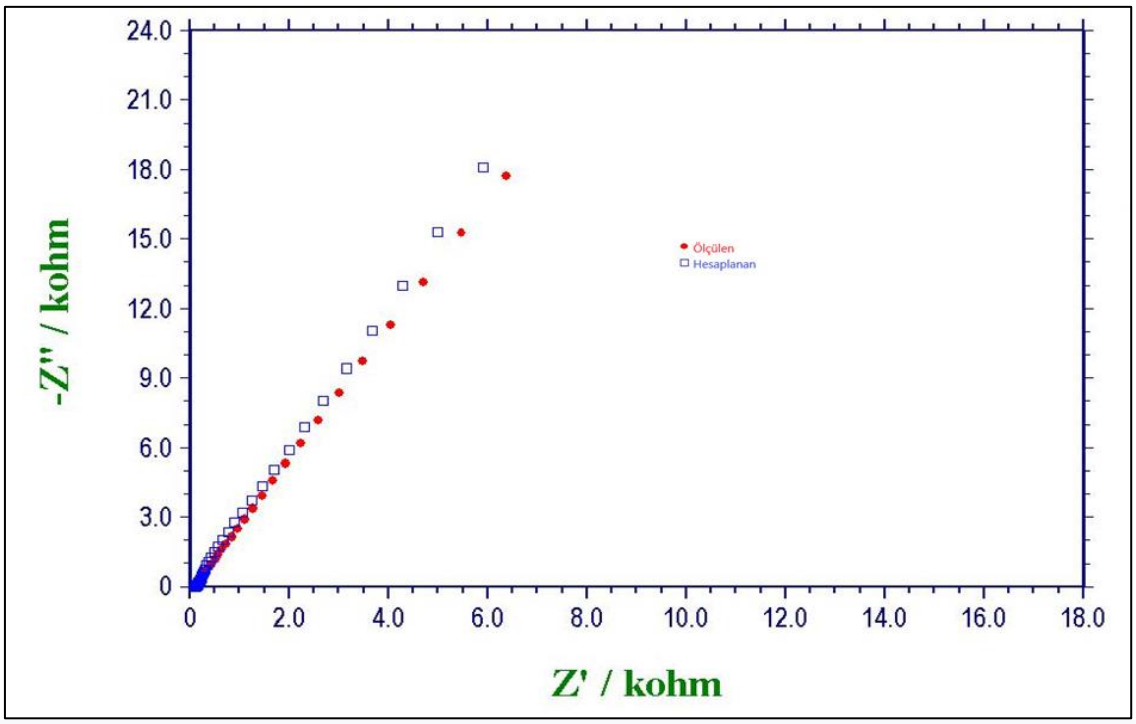
Şekil 6.5. Yalın GCE ve 5, 10, 15, 20, 25 CV'de kaplanmış modifiye elektrotların ferrosen testi

6.3.2. Elektrokimyasal impedans spekstroskopisi tekniği ile karakterizasyon

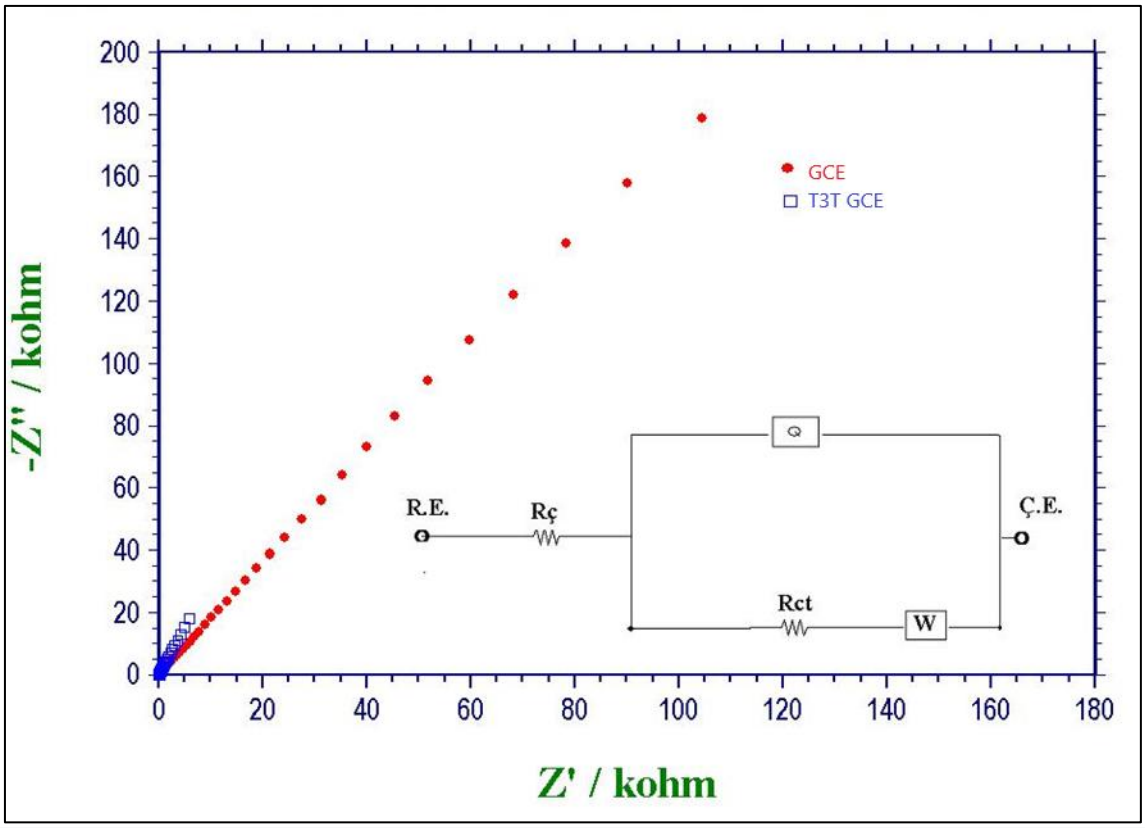
Elektrokimyasal impedans spekstroskopisi ölçümleri, 1,0 x 10^{-3} M $K_3Fe(CN)_6$ (potasyum ferrisiyanür) ve 1,0 x 10^{-3} M $K_4Fe(CN)_6$ (potasyum ferrosiyanür) karışımını içeren 0,1 M KCI destek elektrolit ortamında alınmıştır. Deneyler 0,05 Hz ile 100 kHz frekans aralığında 5 mV dalga genlikli bir doğru akım gerilimi uygulanarak ferrosiyanür/ferrisiyanür redoks probunun formal potansiyeli olan 0,215 V'da oda sıcaklığı yani yaklaşık olarak 25 ^{0}C'da gerçekleştirilmiştir. GC elektrot ve T3T/GC elektrot ile 1,0 x 10^{-3} M $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCI çözeltisinde Nyquist grafikleri Şekil 6.6'da görüldüğü gibidir [53].



Şekil 6.6. GCE yüzeyin 1,0 × 10^{-3} M $[Fe(CN)6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafikleri ve simülasyonları



Şekil 6.7. T3T/GCEyüzeyin 1,0 × 10^{-3} M $[Fe(CN)6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafikleri ve simülasyonları



Şekil 6.8. GC ve T3T/GC elektrotların 1,0 × 10^{-3} M $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli

Şekil 6.8"de önerilen eşdeğer devre modelinde, RE, referans elektrot; W, çalışma elektrodu; Rs, çözelti direnci; Rct, yük transfer direnci; W, Warburg direncini ve CdI, elektriksel çift tabaka kapasitansını simgelemektedir [54].

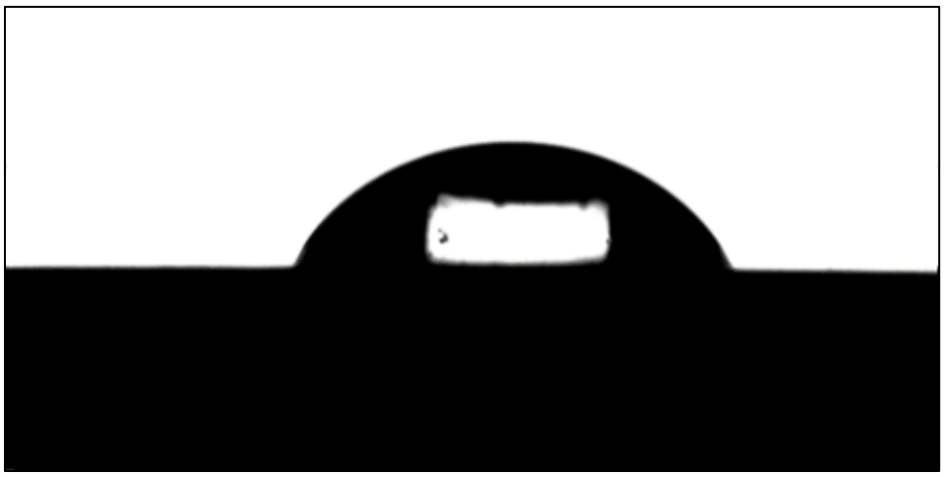
Bu eğrilerden de anlaşıldığı gibi, yalın GC yüzeyinde $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redoks çiftinin yük transfer hızı oldukça yüksek iken, T3T/GC yüzeyinde modifiye edicinin elektrot yüzeyini kaplamasıyla elektron aktarım hızında kısmen yavaşlama söz konusunu olup, GC' den farklı olarak eş değer devre modeli ile uyumlu 392 Ω büyüklüğünde bir yük transfer direnci oluşumu mevcuttur [55].

6.4. Modifiye Yüzeyin Spekstroskopik ve Mikroskopik Tekniklerle Karakterizasyonu

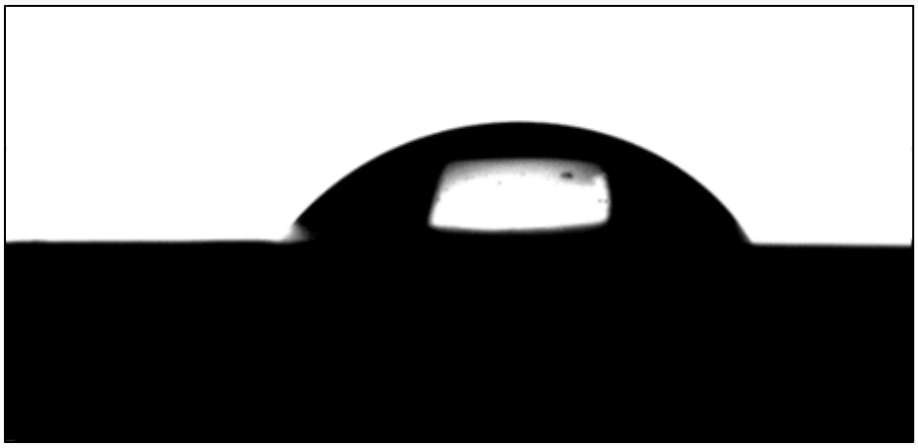
6.4.1. Temas açısı ölçümleri ile karakterizasyon

Temas açısı yüzeyin polaritesi, hidrofilitesi ve heterojenliği hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Ayrıca temas açısı ölçümleri ile yüzeyin enerjisi de hesaplanabilir. Temas açısı

ölçümleri Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Angle Micrometer (Surface Electro Optics PHX 150 model, S.E.O. Co. LTD., Korea) kullanılarak alınmıştır. Temas açısı ölçümleri yalın GCE ve T3T/GCE yüzey üzerine 5 µL saf su (18 MΩ cm) damlatılarak 3 ölçüm sonucunun ortalaması olarak verilmiştir. Yaptığımız temas açısı ölçümlerinde yüzeye damlatılan su yüzeyde toplanma göstermemiştir. Ölçümler sonucunda yalın GCE yüzeyin temas açısı 81,1 ± 0,2° iken T3T/GC yüzeyin 66,2 ± 0,3° ‟dir. Bu azalış yüzeyin kaplandığı sonucunu desteklemiş ve aynı zamanda T3T/GCE yüzeyin yalın GCE yüzeyinden daha hidrofilik olduğunu göstermiştir [56].



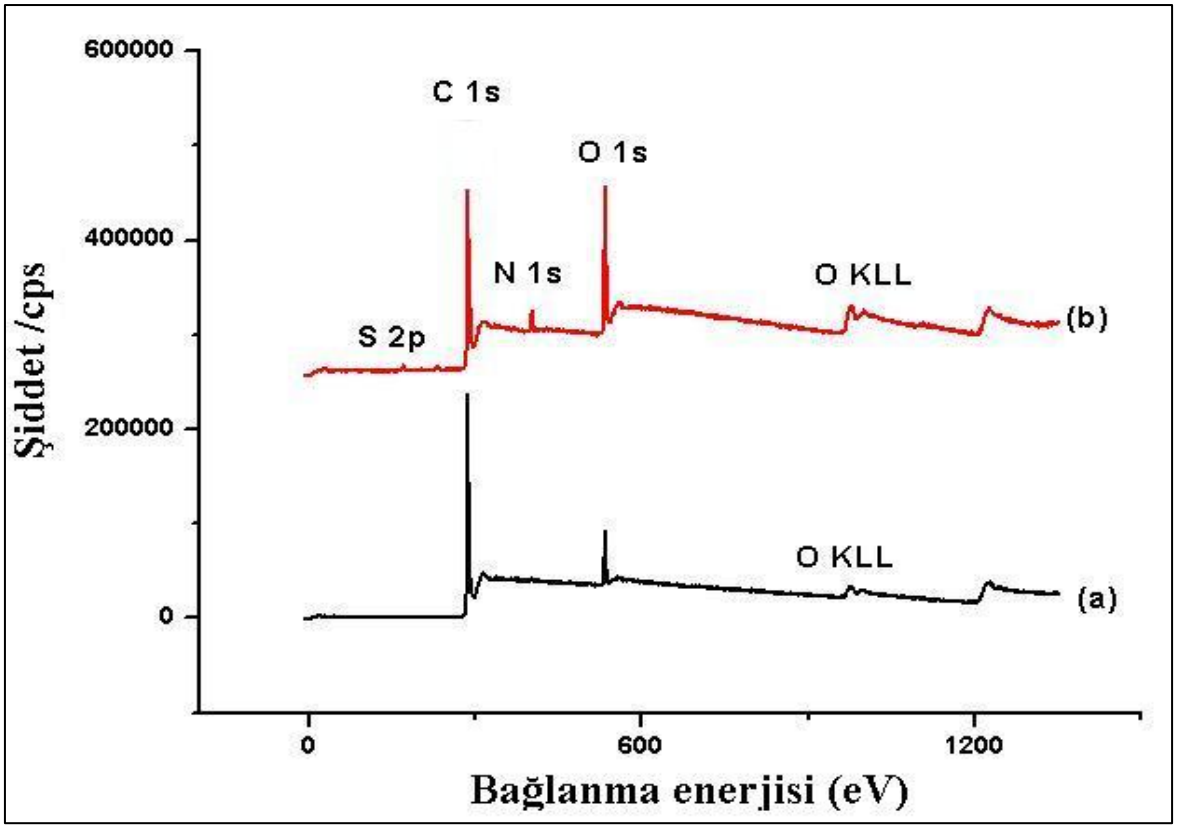
Şekil 6.9. Yalın GCE yüzeylerinin su ile temas açısı ölçümleri



Şekil 6.10. T3T/GCE yüzeylerinin su ile temas açısı ölçümleri

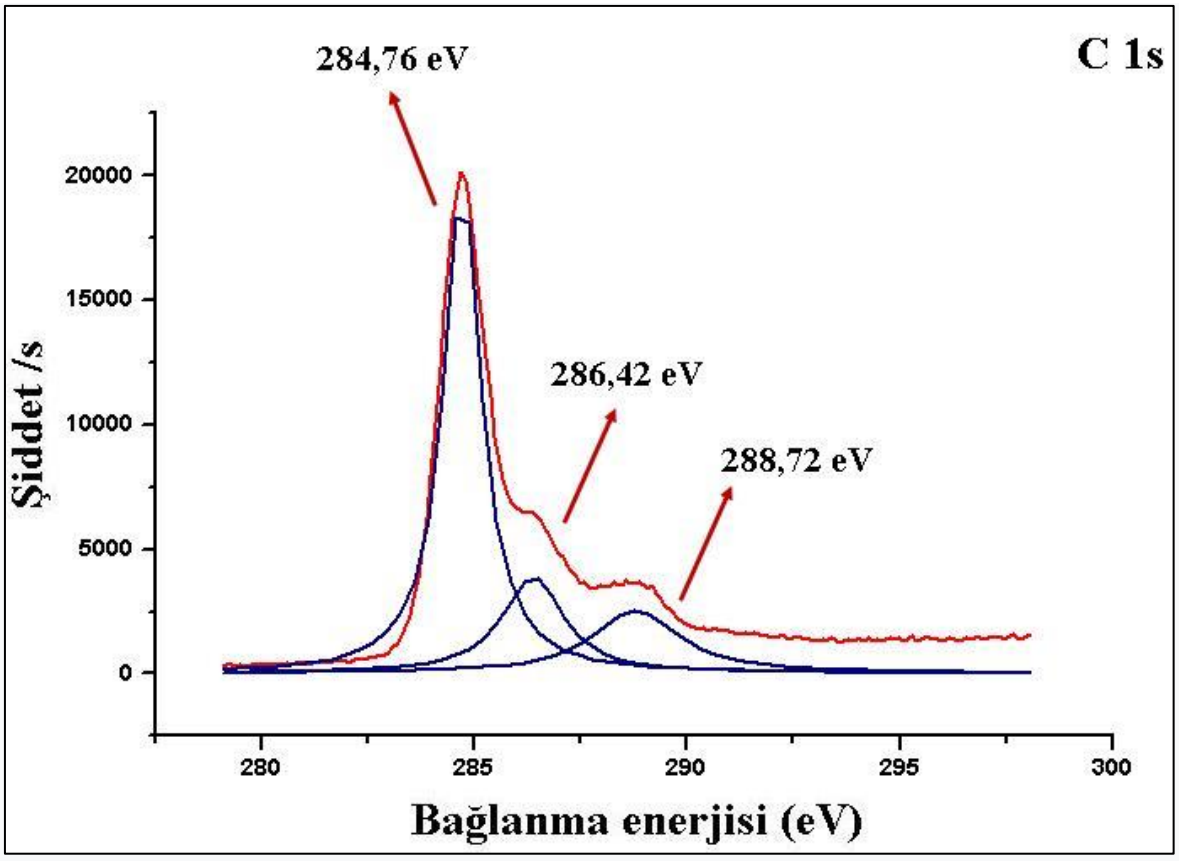
6.4.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniği ile karakterizasyon

Yüzey kompozisyonunu ve kimyasal ortamlarını araştırmak için çok faydalı bir tekniktir. T3T/GCE modifiye yüzeyin XPS tekniği ile karakterizasyonu Thermo marka K-alfa-Monokromatik yüksek performanslı spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Uç kısmında 0,5 x 0,5 cm^2 yüzey alanına sahip GC elektrotlar kullanılmıştır. XPS spektrumları yalın GCE ve T3T/GCE yüzeyler için, 0-1400 eV bağlanma enerjisi değerleri arasında genel tarama şeklinde alınmıştır. GCE ve T3T/GCE yüzeylerin XPS spektrumları Şekil.6.11'de verilmiştir [55].



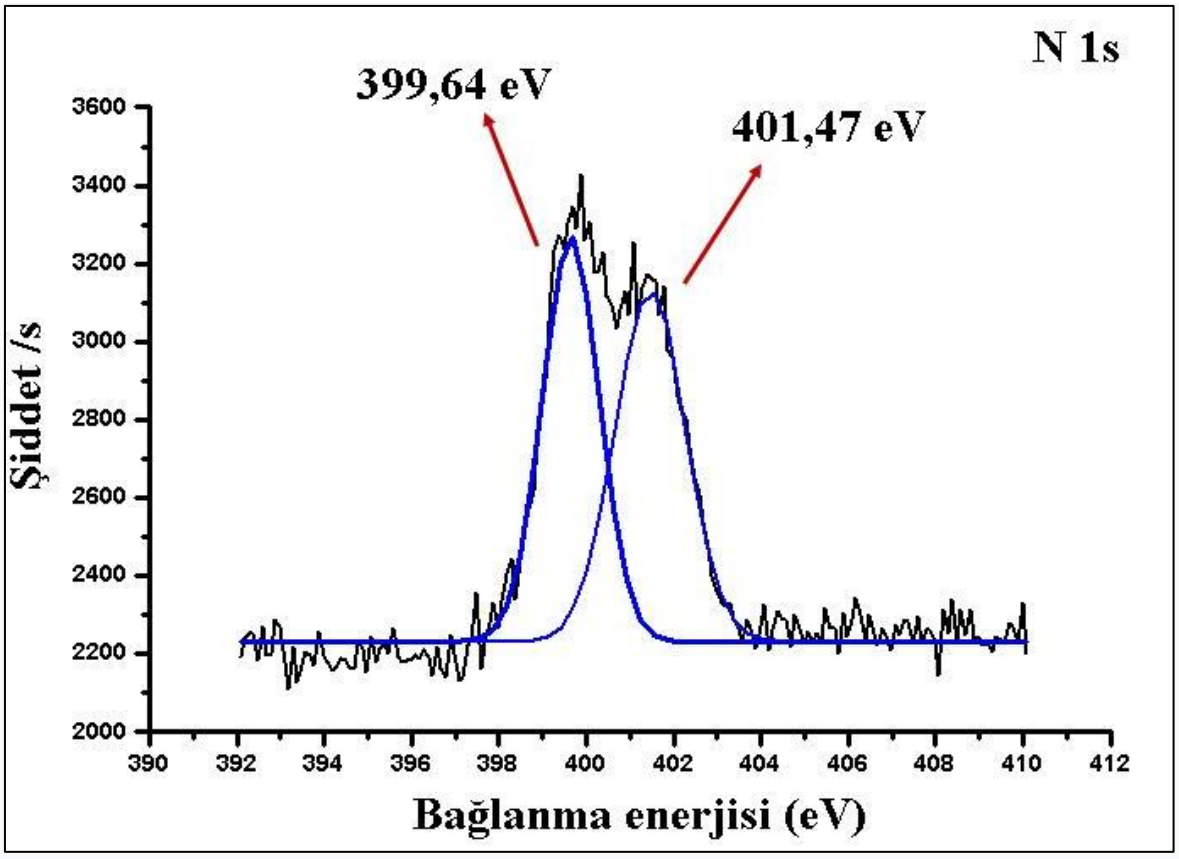
Şekil 6.11. (a) Yalın GCE ve (b) T3T/GCE elektrot yüzeylerinin XPS tarama spektrumları.

Yalın GCE yüzeyindeki bir O 1s tepe noktasının görülmesi, yüzey oksidasyonu ve yüzey hazırlama işlemlerinden kaynaklanmaktadır. N 1s ve S 2p sinyallerinin ortaya çıkmasının yanı sıra C 1s zirvesinin yüzdesinin azaltılması, GCE yüzeyindeki heteroatomik moleküllerin mevcudiyetinin göstergesidir.



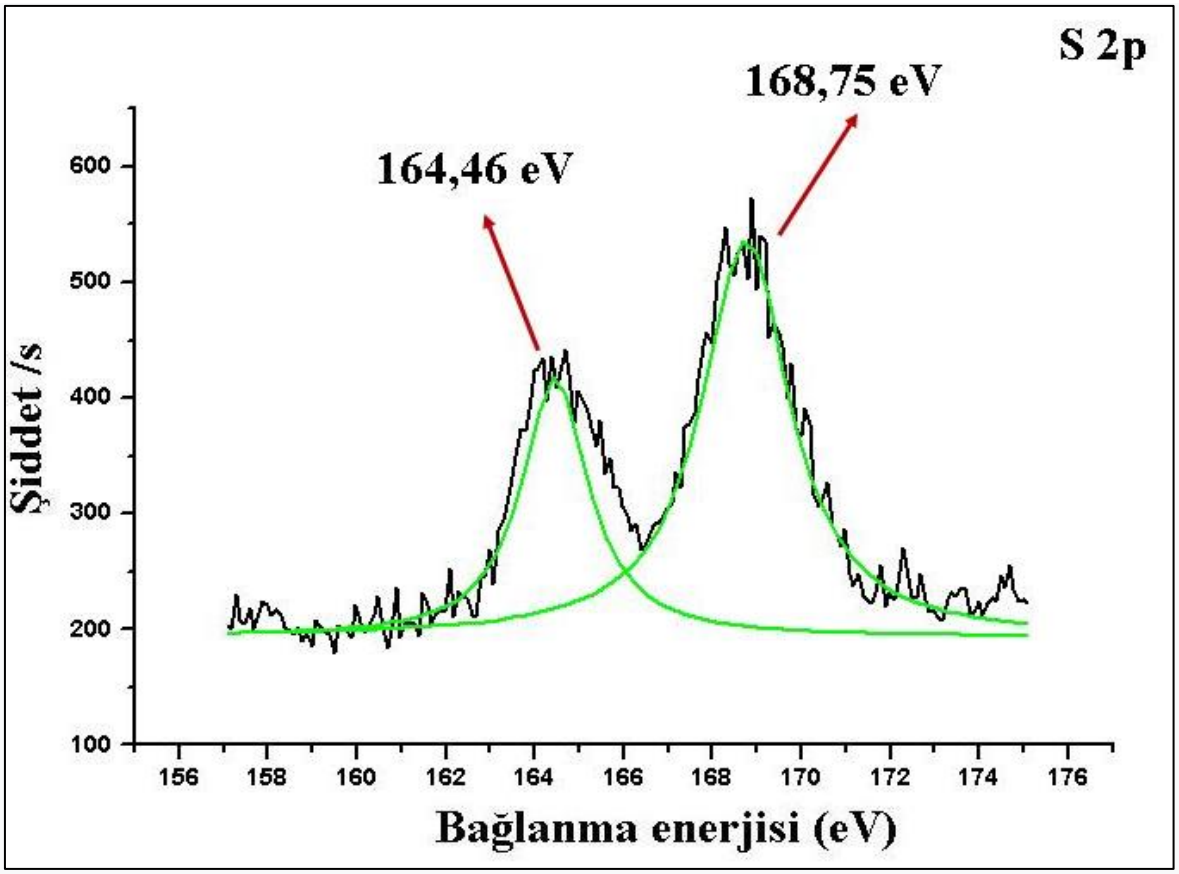
Şekil 6.12. C 1s XPS spektrumu

284,76 eV, 286,42 eV ve 288,72 eV'de üç tepe gösterir. İlk pik (284,76 eV), aromatik veya alifatik C-C ve C-H bağlarından kaynaklanmaktadır. İkinci pik (286,42 eV), C-S ve C-N bağlarının azot bağlı karbonlarına atfedilir ve son pik (288,72 eV) triazol halkasındaki C= N bağına atfedilir [57-58].



Şekil 6.13. N 1s XPS spektrumu

399,64 eV ve 401,47 eV'de merkezlenmiş bağlanma enerjileri olan iki tepe noktası vardır. En düşükteki zirve 399,64 eV'deki bağlanma enerjisi, triazol halkasındaki C-N ve C=N'ye bağlanabilir, ikinci zirve (401,47 eV) C-N-H'e atfedilir [59-60].



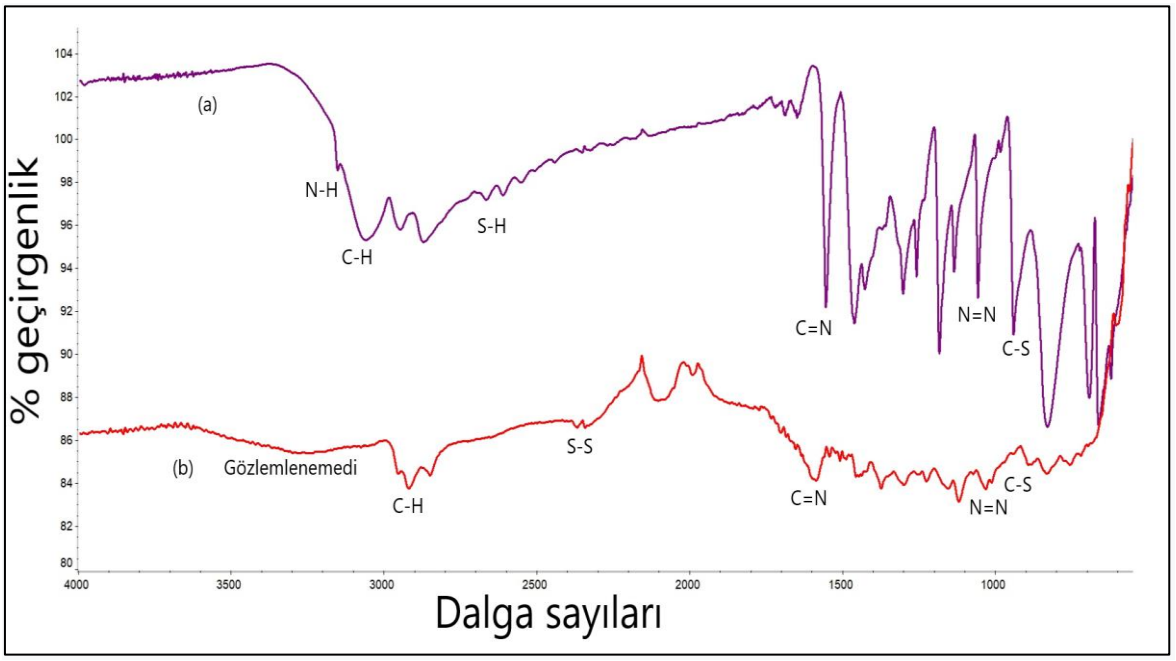
Şekil 6.14. S 2p XPS spektrumu

S 2p spektrumları T3T için 164,46 eV'de ve 168,75 eV'de görünen iki tepe noktası açısından değerlendirildi. 164,46 eV'deki zirve, bağlanmamış tiyollere (SH) atfedildi. Yüksek bağlanma enerjisindeki (168,75 eV) tepe, kükürt oksidasyonu için beklenen konumda bulunmaktadır. Bu tepe muhtemelen X-ışını kaynaklı hasardan kaynaklanmaktadır [19-23].

6.4.3. GCE yüzeyindeki T3T filmin FTIR spektrumu

FTIR spektroskopisi, modifiye nanoparçacıkların fonksiyonel gruplarını ve ayrıca her bir modifikasyon aşamasının oluşumunu belirlemek için kullanıldı. FTIR ölçümleri için, id5 ATR kullanılarak elmas yüzeyinde toplanan 4 cm^{-1} ve 16 taramanın spektral çözünürlüğü ile, 4000-550 cm-^{1} frekans aralığında absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Şekil 6.15'te verilen her iki spektrumun karşılaştırılmasında, N-H gerilmesine tekabül eden bant, yüzey T3T filminde gözlenmemişken, katı T3T için 3156 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Yüzey filminin spektrumunda -NH germe bandının olmaması, T3T'nin yüzeye yapışmasının -NH grubundan oluştuğunu gösterebilir. Aromatik C-H germe titreşimi, katı T3T'de 3061 cm^{-1}'de ve yüzeysel T3T filminde yaklaşık 101 cm^{-1} frekans kayması ile 2960 cm^{-1}'de sergilendi. C-H

gerilmesine karşılık gelen banttaki kayma, T3T filminin GC yüzeyine tutturulduğunu ve bu bandın elektron dağılımındaki değişikliklere karşı çok hassas olduğunu göstermektedir A spektrumundan, katı T3T'nin 2667 cm^{-1}'de -SH grubuna atanmış zayıf bir germe bandı gösterdiği görülebilir. Bu bant, yüzey filmi IR spektrumunda görünmedi (spektrum b). Ayrıca, yüzey filminde S-S bandının (katı T3T'de gözlenmemiş) 2365 cm^{-1}'de görünmesi, T3T monomerindeki S-H bağının GC yüzeyinde elektropolimerize olduğu anlamına gelir. C = N germe bandı katı T3T'de 1555 cm^{-1}'de gözlenirken, yüzey filminde düşük frekans kayması olan 1543 cm^{-1}'de gözlendi. 1,2,4-triazol halkasındaki N-N germe titreşimi, katı T3T'ye ait olup, 1052 cm^{-1}'de ve yüzey filminde 1034 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 1428 cm^{-1} ve 942 cm^{-1}'deki bantlar T3T'ye aittir, sırasıyla C-N germe ve C-S germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Yüzey filmi için bu bantlar sırasıyla 1418 cm^{-1} ve 940 cm^{-1}'de gözlendi. Ayrıca, 838 cm^{-1}'deki güçlü bant, halka hidrojenin bükülme titreşimine aittir ve bu tepe noktası, modifikasyon ile 830 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bazı bantlarda gözlenen oluşum ve frekans kaymaları ve yoğunluklarındaki düşüş, bu molekülün yukarıda belirtildiği gibi yüzeyde olduğunu kanıtlayabilir.



Şekil 6.15. GCE yüzeyindeki (a) katı T3T ve (b) T3T filminin FTIR spektrumu.

6.4.4. Yalın ve modifiye edilmiş elektrotların yüzey alanının belirlenmesi

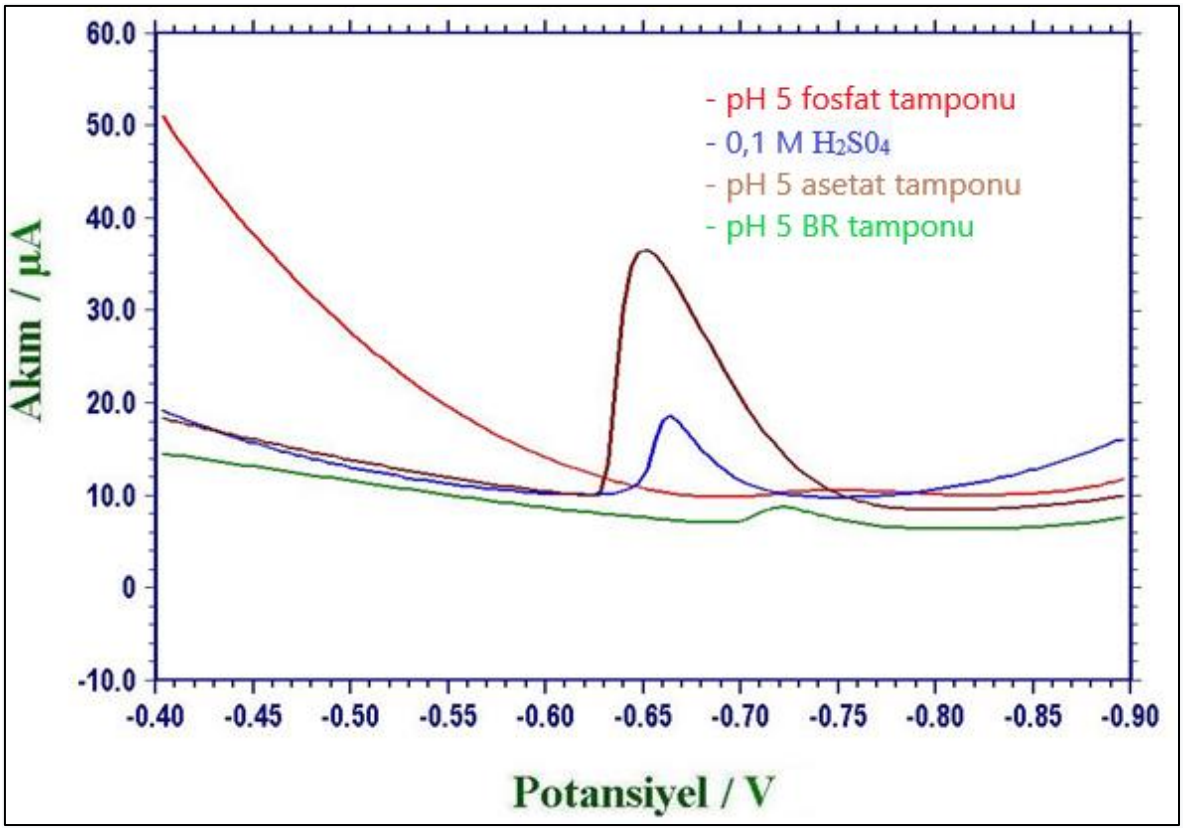
Yüzey kaplama işleminin etkinliğini belirlemek için, yalın GCE ve T3T/GCE elektrotlarının yüzey alanları CV yöntemi kullanılarak hesaplandı. Bu amaçla, 10 mV s^{-1} ve 500 mV s^{-1} arasındaki farklı tarama hızlarında, destek elektrolit olarak 0.1 M KCl kullanılarak, 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ için CV'ler elde edildi. Elektrotların aktif yüzey alanları, aşağıda gösterilen Randles-Sevcik denklemi kullanılarak hesaplandı. (1 geri dönüşümlü bir işlem için geçerlidir)

$$I_{pk} = 2{,}69 \times 10^5 \, An^{3/2} D^{1/2} Cv^{1/2} \quad (6.1)$$

Ipc, redoks çiftinin katodik tepe akımıdır. n, transfer edilen elektron sayısını (n = 1), A ise elektroaktif yüzey alanını (cm^2), D, 25 ° C' de 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ için difüzyon katsayısı ($D = 7{,}6 \times 10{-}6 \ cm^2 \ s^{-1}$) anlamına gelir [28]. C, $K_3Fe(CN)_6$ (1,0 x 10^{-3} M) derişimini v, tarama hızını (Vs^{-1}) gösterir. Ipk - $v^{1/2}$ yalın GC ve T3T-GC elektrotlarının yüzey alanını bulmak için kullanılır. Yalın GC ve T3T-GC elektrotlarının elektroaktif yüzey alanları sırasıyla 0,0033 cm^2 ve 0,0208 cm^2'dir. T3T-GC elektrodunun elektroaktif yüzey alanı, yalın GC elektrodunun ~6,3 katıdır. Bu sonuç, GC üzerinde T3T ile kaplananın elektrot yüzeyini büyük ölçüde arttırdığını gösterdi.

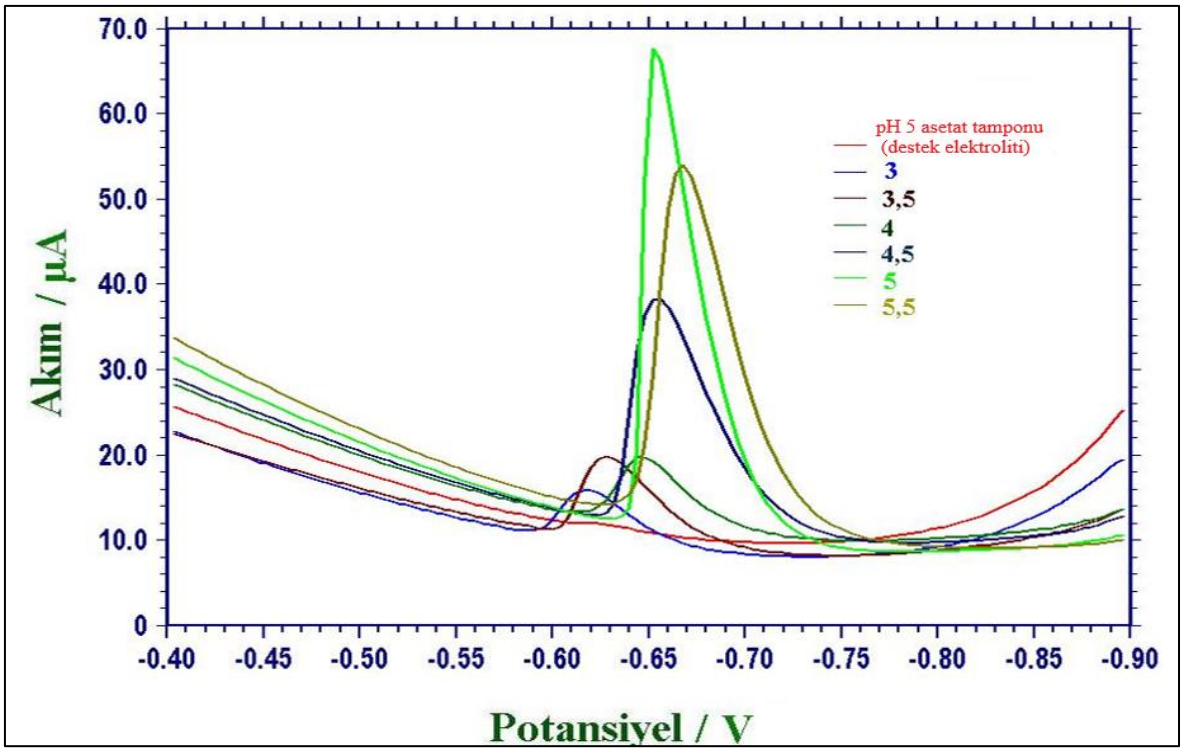
6.5. Elektrolit Çözeltisini ve PH Değerini Destekleyen Parametrelerin Optimizasyonu

Çoğu durumda, destek elektrolit çözeltisi ve pH, ağır metallerin belirlenmesinde maksimum hassasiyet elde etmek için elektrokimyasal reaksiyonlarda önemli faktörlerdir. Destek elektrolitin ve çözeltilerin pH'ının etkileri, DPV tekniği ile Pb (II) 'nin indirgenmesi üzerine araştırılmıştır. Bu amaçla, pH 5 olan 0,1 M fosfat tamponu, BR tamponu, asetat tamponu ve 0,1 M H_2S0_4 destek elektrolit çözeltileri kullanılmıştır [38].

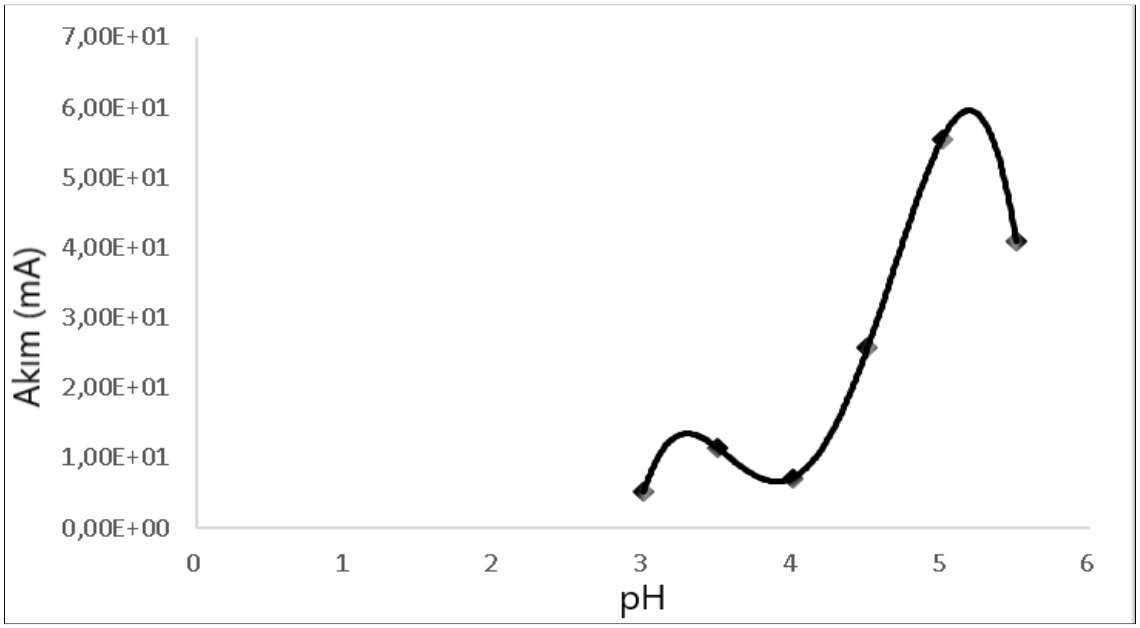


Şekil 6.16. Farklı ortamlarda Pb (II) katyonunun yükseltgenme potansiyel ve akım değerleri

En yüksek katodik pik akımı nedeniyle elektrolit olarak 0,1 M HAc-NaAc tampon çözeltisi seçildi. HAc-NaAc tampon çözeltisinin pH'ının Pb (II) 'nin voltametrik tepkileri üzerindeki etkisi, ayrıca aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi 3,5 ve 5,5 arasındaki pH değerleri için çalışılmıştır.



Şekil 6.17. T3T/GCE çalışma elektrodu ile farklı pH"larda ortamda 100 µL 10^{-3} M Pb (II) varken elde edilen voltamogramları

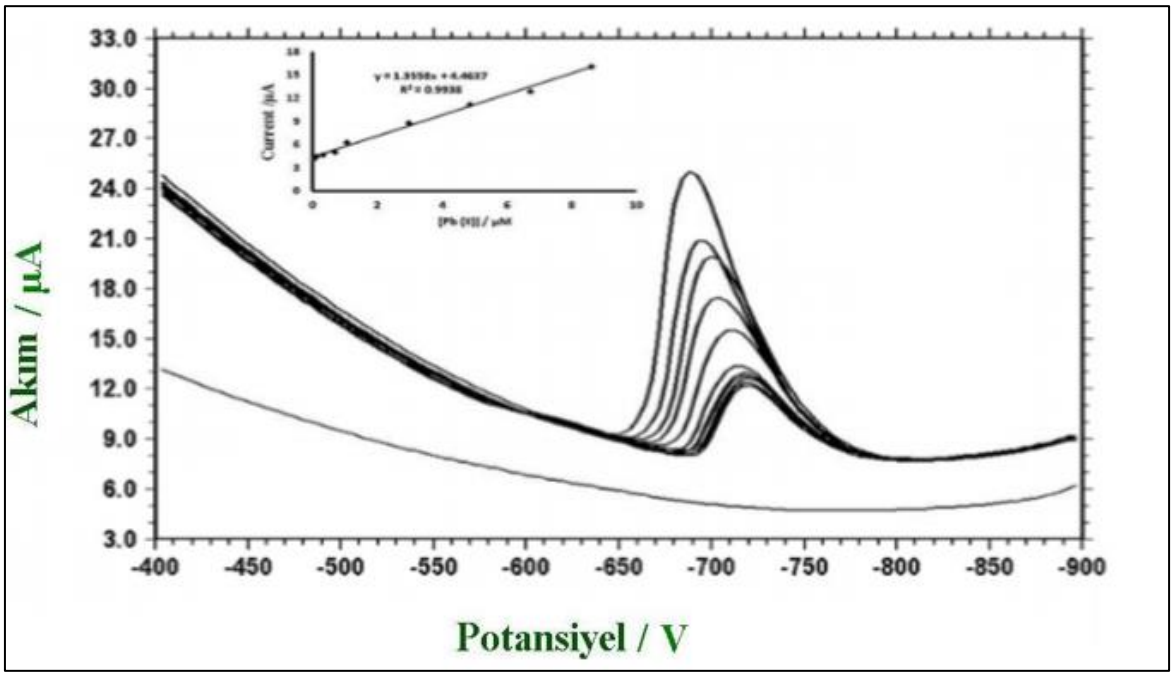


Şekil 6.18. Ortam çalışmasında pH değerine karşı akım (mA) grafiği

Pb (II) 'nin indirgenmesi için en yüksek pik akımı pH 5'te görülmüştür. Bundan dolayı sonraki çalışmalar için ortamın pH'si 5 olarak seçilmiştir [39].

6.6. Doğrusal Çalışma Aralığı ve Tespit Sınırı (LOD) Belirlenmesi

Açıklanan ve önerilen koşullar altında, T3T/GCE elektrodu ile Pb (II)'nin DPV ile tayin çalışması yapıldı.



Şekil 6.19. pH:5 HAc-NaAc tamponunda T3T/GCE elektrot ile 0,03–8,59 µM Pb (II) 'nin DPV'leri ve kalibrasyon eğrisi, tarama hızı:50 mVs^{-1}

T3T/GCE elektrodu ile, Pb (II) için pik akımındaki artışın 0,03–8,59 µM derişim aralığında doğrusal olduğu ve doğru denkleminin aşağıdaki gibi olduğu belirlendi.

$Ip = 1{,}3558\ C + 4{,}4637\ (R^2 = 0{,}9938)$

Tespit sınırını (LOD) bulmak için sinyal ve gürültü oranı (S / N) 3 olduğu noktada kurşun için hazırlanan elektrodun LOD değeri 6,64 nM (n = 10) ve tayin sınırı (LOQ) değeri 1 nM (n=10) olarak belirlendi. Aynı konu ile ilgili farklı analitik performanslar üzerine bir literatür taraması yapılarak çizelge 6.1' de karşılaştırarak sunuldu.

Çizelge 6.1. Pb (II) iyonu miktarı tayini için farklı modifiye elektrotlar içeren bilimsel çalışmalar

Referanslar	Tespit Sınırı (µmol L^{-1})	Pb (II) için Çalışma Konsantrasyon Aralığı (µmol L^{-1})	Elektrokimyasal yöntemler
X. Li, H. Wen, Q. Fu, D. Peng, J. Yu, Q. Zhang, X. Huang, [15]	0,080	0,2-1,2	SWASV
W. Xiong, L. Zhou, S. Liu, [18]	0,0052	0,1- 2	DPASV
B. Gadgil, Pia Damlin, E. Dmitrieva, T. Ääritalo [41]	0,01	8 - 16	DPV
M. Li, J. Wu, L. Cui, H. Ju, [42]	0,0032	0,01 - 10	SWASV
W. Yue, B. Riehl, N. Pantelic, K. Schlueter, J. Johnson, R. Wilson, X. Guo, E. King,[43]	0,013	0,3 - 8	DPASV
Y.L. Xie, S.Q. Zhao, H.L. Ye, J. Yuan, P. Song, S.Q. Hu, [44]	0,0001057	0,02 – 2,5	DPASV
M. Chen, M. Chao, X. Ma, [45]	0,006	0,02 – 19,5	DPV
Bu çalışma	0,00664	0,03 – 8,59	DPV

6.7. Tekrarlanabilirlik ve Yeniden Üretilebilirlik

Bu elektrotun algılama performansını değerlendirmek için T3T-GCE'nin tekrarlanabilirliği ve yeniden üretilebilirliği ölçüldü. Modifiye elektrotun tekrarlanabilirliği aynı gün içinde, aynı elektrotla, asetat tamponunda (pH 5), 1,0 x 10^{-6} M Pb (II) ölçülerek değerlendirildi. Beş kez tekrarlanan ölçümlerin bağıl standart sapması (RSD) %5,16 olarak bulundu. T3T-GC elektrotun tekrar üretilebilirliği, aynı gün, aynı destek elektrolit ve farklı elektrotlar ile elde edilen beş tane 1,0 x 10^{-6} M Pb (II) sinyali için hesaplandı. RSD tekrar üretilebilirlik değeri %2,02 olarak hesaplandı [40].

6.8. Sentetik Numune Analizi

Geliştirilen elektrodun analitik performansının bir göstergesi olarak Pb (II) tayini için yöntem, farklı konsantrasyonlardaki üç sentetik örnek için DPV tekniğiyle standart ekleme yöntemi kullanılarak analiz edildi. Sonuçlar Çizelge 6.2'de listelenmiştir. Kabul edilebilir geri kazanımlar, T3T-GC elektrodunun Pb (II) iyonu tayini için başarılı bir şekilde uygulanabilirliğini göstermektedir.

Çizelge 6.2. %90 güven aralığında Pb (II) iyonun miktarının DPV ile belirlenmesi

Numara	[Pb(II)] katma (μM)	[Pb(II)] bulunan (μM)	N	% Bağıl Standart Sapma	%Geri Kazanım,
1	0,2	0,195 ± 0.01	5	5,1	97,5
2	1,96	2,01 ± 0.07	5	3,5	102,5
3	3,85	3,88 ± 0.06	5	1,5	100,8

6.9. Gerçek Numune Analizi

Önerilen elektrot, içme suyunda (şişelenmiş su) ve musluk suyunda Pb (II) tayinine uygulandı. Şişelenmiş su numunesi yerel bir süpermarketten satın alındı. Musluk suyu numunesi ise ön işlem yapmadan laboratuvarımızdaki musluktan alınmıştır. Matris etkilerini ortadan kaldırmak için standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Gerçek numune analizi için gün içi hassasiyetler verildi. İçme suyunda 2,0 × 10^{-6} mol L^{-1} Pb (II) için RSD (n = 5,

gün içi) %0,5 olarak hesaplandı. Ayrıca gün içi hassasiyet (n = 5) 2,0 × 10^{-6} M Pb (II) için %2,1 olarak hesaplandı. Bu da önerilen yöntemin iyi bir hassasiyete sahip olduğunu göstermektedir. Musluk suyu için, RSD (n = 5, gün içi) 2.0 x 10^{-6} mol L^{-1} Pb (II) %3,5 olarak hesaplandı. Ayrıca gün içi kesinlik (n = 5) 2.0 x 10^{-6} mol L^{-1} Pb (II) için %3,4 olarak hesaplandı.

Çizelge 6.3. %90 güven aralığında su örneklerinde Pb (II) iyonu miktarının DPV ile belirlenmesi

Su Örneği		[Pb(II)] katma (µM)	[Pb(II)] bulunan (µM)	N	% Bağıl Standart Sapma
Şişe su	Gün içi	2	1,99 ± 0,01	5	0,5
	Günler arası	2	2,05 ± 0,02		2,1
Musluk su	Gün içi	2	1,97 ± 0,07	5	3,5
	Günler arası	2	2,01 ± 0,06		3,4

6.10. Girişim Çalışmaları

Modifiye elektrodun seçiciliğini değerlendirmek için optimize edilmiş koşullar altında test edildi. Cu (II), Fe (III), Cd (II), Ca (II) ve Hg (II) 'nin girişim etkileri incelenmiştir. 1,0 x 10^{-6} M Pb (II) 'nin mevcut tepkileri her bir iyon için 1,0 x 10^{-5} M varlığında hesaplandı. Pb (II) 'nin pik potansiyelinde girişim yapan iyonların varlığında bir kayma gözlenmedi. Bu sonuçlar, bileşiklerin çoğunun Pb (II) 'nin belirlenmesine etki etmediğini göstermektedir ve dolayısıyla yöntem Pb (II) tayini için oldukça seçicidir.

Çizelge 6.4. Pb (II) (1,0 x 10^{-6} M) tayinide diğer iyonların (1,0 x 10^{-5} M) girişim etkilerinin DPV tarafından belirlenmesi

Girişim Etkisi Bakılan Türler (10 µM)	% Geri Kazanım Pb (II)	% Bağıl Standart Sapma
Cu (II)	106	7
Fe (II)	102	2
Ca (II)	107	7
Cd (II)	86	14
Hg (II)	94	6

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, DPV yöntemiyle Pb (II) tayini için yeni bir yüksek duyarlı elektrokimyasal sensör yapılmıştır. Pb (II) 'nin DPV ölçümü için optimize edilmiş koşullar aşağıdaki gibidir:

ilk E = −0,4 V,
son E = −1,1 V,
artış E = 4 mV,
darbe genliği E = 0,05 V,
darbe genişliği = 0,05 s,
örnekleme genişliği = 0,02 s,
darbe süresi = 0,2 s,
çıkış süresi = 2 s .

Modifiye elektrot, Pb (II) 'nin tayini için DPV performansını büyük ölçüde iyileştirdi. Bu, T3T filmi nedeniyle artan yüzey alanına, artırılmış elektriksel iletkenliğe ve elektrot yüzeyinde gerçekleşen hızlı elektron transferine bağlandı. Bu elektrot, sentetik ve gerçek numunelerde Pb (II) tayini için daha pahalı spektrometrik yöntemlere bir alternatif olarak kullanılabilir. Önerilen elektrot muslukta ve şişelenmiş su numunelerinde Pb (II) tayini için RSD ile değerlendirildi. DPV'nin gün içi ve günler arası bağıl standart sapmaları analiz edildi ve bağıl standart sapmaların %5'ten daha düşük olduğu görüldü. Böylece, T3T/GCE elektrotunun temel özellikleri üretimi düşük maliyet, mükemmel seçicilik hızlı tayin ve gerçek numune analizlerinde yüksek hassasiyet sağlamasıdır.

KAYNAKLAR

1. Chaiyo, S., Mehmeti, E., Zagar, K., Siangproh, W., Chailapakul, O. ve Kalcher, K., (2016). Electrochemical sensors for the simultaneous determination of zinc, cadmium and lead using a nafion/ionic liquid/graphene composite modified screen-printed carbon electrode, *Analytica Chimica Acta*, 918, 26-34.

2. Fischer, E. ve van den Berg, C.M., (1999). Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate, *Analytica Chimica Acta*, 385, 273-280.

3. Flora, G., Gupta, D. ve Tiwari, A., (2012). Toxicity of lead: A review with recent updates, *Interdisciplinary Toxicology*, 5 (2), 47-58.

4. Tai, C.Y., Jiang, S.J. ve Sahayam, A.C., (2016). Determination of As, Hg and Pb in herbs using slurry sampling flow injection chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Food Chemistry*, 192, 274-279.

5. Luis, G., Rubio, C., Revert, C., Espinosa, A., Gonzá lez-Weller, D., Gutiérrez, A.J. ve Hardisson, A., (2015). Dietary intake of metals from yogurts analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), *Journal of Food Composition Analysis*, 39, 48-54.

6. Wang, Y., Chen, H., Tang, J., Ye, G., Ge, H. ve Hu, X., (2015). Preparation of magnetic metal organic frameworks adsorbent modified with mercapto groups for the extraction and analysis of lead in food samples by flame atomic absorption spectrometry, *Food Chemistry*, 181, 191-197.

7. Zarezade, V., Aliakbari, A., Es'haghi, M., Amini, M.M., Behbahani, M., Omidi, F. ve Hesam, G., (2017). Application of a new nanoporous sorbent for extraction and preconcentration of lead and copper ions, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 97, 383-397.

8. Sobhi, H.R., Ghambarian, M., Esrafili, A. ve Behbahani, M., (2017). A nanomagnetic and 3- mercaptopropyl-functionalized silica powder for dispersive solid phase extraction of Hg (II) prior to its determination by continuous-flow cold vapor AAS, *Microchimica Acta*, 184, 2317-2323.

9. Zarezade, V., Behbahani, M., Omidi, F., Abandansari, H.S. ve Hesam, G., (2016). A new magnetic tailor made polymer for separation and trace determination of cadmium ions by flame atomic absorption spectrophotometry, *The Royal Society of Chemistry Advances*, 6, 103499.

10. Bojdi, M.K., Behbahani, M., Omidi, F. ve Hesam, G., (2016). Application of a novel electrochemical sensor based on modified siliceous mesocellular foam for electrochemical detection of ultra-trace amounts of mercury ions, *New Journal of Chemistry*, 40, 4519.

11. Behbahani, M., Hassanlou, P.G., Amini, M.M., Moazami, H.R., Abandansari, H.S., Bagheri, A. ve Zadeh, S.H., (2015). Selective solid-phase extraction and trace monitoring of lead ions in food and water samples using new lead-imprinted polymer nanoparticles, *Food Analytical Methods,* 8, 558-568.

12. Salarian, M., Ghanbarpour, A., Behbahani, M., Bagheri, S. ve Bagheri, A., (2014). A metal-organic framework sustained by a nanosized Ag12 cuboctahedral node for solid-phase extraction of ultra traces of lead (II) ions, *Microchimica Acta,* 181, 999-1007.

13. Bojdi, M.K., Mashhadizadeh, M.H., Behbahani, M., Farahani, A., Davarani, S.S.H. ve Bagheri, A., (2014). Synthesis, characterization and application of novel lead imprintedpolymer nanoparticles as a high selective electrochemical sensor forultratrace determination of lead ions in complex matrixes, *Electrochimica Acta*, 136, 59-65.

14. Xiong, W., Zhou, L. ve Liu, S., (2016). Development of gold-doped carbon foams as a sensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of Pb (II) and Cu (II), *Chemical Engineering Journal*, 284, 650-656.

15. Li, X., Wen, H., Fu, Q., Peng, D., Yu, J., Zhang, Q. ve Huang, X., (2016). Morphology-dependent NiO modified glassy carbon electrode surface for lead (II) and cadmium (II) detection, *Applied Surface Science*, 363, 7-12.

16. Wang, N., Kanhere, E., Miao, J. ve Triantafyllou, M.S., (2016). Miniaturized chemical sensor with bio-inspired micropillar working electrode array for lead detection, *Sensors Actuators B Chemical*, 249-256.

17. Hu, Z., Seliskar, C.J. ve Heineman, W.R., (1998). PAN-incorporated nafion-modified spectroscopic graphite electrodes for voltammetric stripping determination of lead, *Analytica Chimica Acta*, 369, 93-101.

18. Xiong, W., Zhou, L. ve Liu, S., (2016). Development of gold-doped carbon foams as a sensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of Pb (II) and Cu (II), *Chemical Engineering Journal*, 284, 650-656.

19. Uzun, D., (2013). *Bazı indol türevli schıff bazlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, karbon yüzeyine bağlanma özellikleri ve analitik uygulamaları* Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

20. Bard, A. J. ve Faulkner, L. R., (2001). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, *John Wiley and Sons, New York*, 11, 304-309.

21. Baycan, F., (2006). *Zopiklon'un voltametrik metotlar ile elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve ilaçlarda kantitatif tayini,* Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.

22. Carbon Electrodes: Structural Effects on Electron Transfer Kinetics, in Electroanalytical Chemistry, A. J. Bard, Ed., *Marcel Dekker Inc*, New York, 17, 221-374.

23. Vasantha, V. S. ve Chen, S. M., (2005). Electrochemical preparation and electrocatalytic properties of PEDOT/ferricyanide film-modified electrodes, *Electrochimica Acta*, 51, 347-355.

24. Üstündağ, Z., İsbir Turan, A. A., Solak, A. O., Kılıç, E.ve Ayseven, A., (2009). Analysis of 2-Benzo[c]cinnoline Nanofilm at the Gold Surface, *Instrumentation Science and Technology*, 37, 284-302.

25. Vale´rio, E., Abrantes, L. M. ve Viana, A. S., (2008). 4-Aminothiophenol Self-Assembled Monolayer for the Development of a DNA Biosensor Aiming the Detection of Cylindrospermopsin Producing Cyanobacteria, *Electroanalysis*, 20 (22), 2467-2474.

26. Ghilane, J., Martin, P., Randriamahazaka, H. ve Lacroix, J. C., (2010). Electrochemical oxidation of primary amine in ionic liquid media: Formation of organic layer attached to electrode surface, *Electrochemistry Communications*, 12, 246-249.

27. Solak, A. O., Eichorst, L. R., Clark, W. J. ve McCreery, R. L., (2003). Modified carbon surfaces as "organic electrodes" that exhibit conductance switching, *Analytical Chemistry*, 75, 296-305.

28. Manjunatha, P., Nayakaa, Y., Chethanaa, B.K., Vidyasagarb, C.C. ve Yathishaa, R.O., (2018). Development of multi-walled carbon nanotubes modified pencil graphite electrode for the electrochemical investigation of aceclofenac present in pharmaceutical and biological samples. *Sensing and Bio-Sensing Research***,** 17, 7–17.

29. Schiller, C. A., Richter, F., Gulzow, E. ve Wagner, N., (2001). Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time, *Physical Chemistry Chemistry Physics*, 3, 374-378.

30. Tacconi, N. R., Rajeshwar, K. ve Lezna, R. O., (2006). Electrochemical impedance spectroscopy and UV–VIS reflectance spectroelectrochemistry of Cobalt hexacyanoferrate films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587, 42-55.

31. Macdonald, D. D., (2006). Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 51, 1376-1388.

32. Huanga, Q., Hui, R., Wang, B. ve Zhang, J., (2007). A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis, *Electrochimica Acta*, 52, 8144-8164.

33. Uzun, D., Arslan, H., Balaban Gündüzalp, A. ve Hasdemir, E., (2014). Preparation of modified glassy carbon surface with N-(1-H-indole-3yl) methylene thiazole-2-amine and its characterization, *Surface and Coatings Technology*, 239, 108-115.

34. Dorraji, P.S. ve Jalali, F., (2016). Differential pulse voltammetric determination of nanomolar concentrations of antiviral drug acyclovir at polymer film modified glassy carbon electrode, *Materials Science and Engineering:C*, 61, 858-864.

35. Ghalkhani, M., Beheshtian, J. ve Salehi, M., (2016). Electrochemical and DFT study of an anticancer and active anthelmintic drug at carbon nanostructured modified electrode, *Materials Science and Engineering:C*, 69, 1345-1353.

36. Sandroni, M., Volpi, G., Fiedler, J., Buscaino, R., Viscardi, G., Milone, L., Gobetto, R. ve Nervi, C., (2010). Iridium and ruthenium complexes covalently bonded to carbon surfaces by means of electrochemical oxidation of aromatic amines, *Catalysis Today*, 158, 22-28.

37. Floyd, F.L., Avudaiappan, S., Gibson, J., Mehta, B., Smith, P., Provder, T. ve Escarsega, J., (2009). Using electrochemical impedance spectroscopy to predict the corrosion resistance of unexposed coated metal panels, *Progress in Organic Coatings*, 66, 8-34.

38. Afkhami, A. ve Bahiraei, T., (2016). Gold nanoparticle/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode as a sensitive voltammetric sensor for the determination of diclofenac sodium, *Materials Science and Engineering:C*, 59, 168-176.

39. Guo, Z., Li, D.-d., Luo, X.-k., Li, Y.-h., Zhao, Q.-N. ve Li, M.-m., (2017). Simultaneous determination of trace Cd (II), Pb (II) and Cu (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-L-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode, *Journal Colloid and Interface Science*, 490, 11-22.

40. Ganesh, V., Kumar Pal, S. ve Kumar, V., (2006). Lakshminarayanan, Self-assembled monolayers (SAMs) of alkoxycyanobiphenyl thiols on gold—a study of electron transfer reaction using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, *Journal Colloid and Interface Science*, 296, 195-203.

41. Daffonchio, D., Thaveesri, J. ve Verstraete, W., (1995). Contact angle measurement and cell hydrophobicity of granular sludge from upflow anaerobic sludge bed reactors, *Applied and Envıronmental Mıcrobıology*, 61, 3676-3680.

42. Diodati, S., Negro, E., Vezzù, K., Noto, V.D. ve Gross, S., (2016). Oxygen reduction reaction and X-ray photoelectron spectroscopy characterisation of carbon nitride-supported bimetallic electrocatalysts, *Electrochimica Acta*, 215, 398-409.

43. Lyskawa, J. ve Bélanger, D., (2006). Direct modification of a gold electrode with aminophenyl groups by electrochemical reduction of in situ generated aminophenyl monodiazonium cations, *Chemistry of Materials*, 18, 4755-4763.

44. Tourabi, M., Nohair, K., Traisnel, M., Jama, C. ve Bentiss, F., (2013). Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole, *Corrosion Science*, 75, 123-133.

45. Bentiss, F., Jama, C., Mernari, B., El Attari, H., El Kadi, L., Lebrini, M., Traisnel, M. ve Lagrenee, M., (2009). Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4- amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium, *Corrosion Science*, 51, 1628-1635.

46. Maringa, A., Mashazi, P., ve Nyokong, T., (2014). Characterization of electrodes modified by one pot or step by step electro-click reaction and axial ligation of iron tetracarboxyphthalocyanine, *Electrochimica Acta,* 145, 237-244.

47. Koshikawa, H., Nakanishi, S., Hashimoto, K. ve Kamiya, K., (2015). Heat-treated 3,5 diamino- 1,2,4-triazole/graphene hybrid functions as an oxygen reduction electrocatalyst with high activity and stability, *Electrochimica Acta,* 180, 173-177.

48. Lu, C., Zhang, P., Jiang, S., Wu, X., Song, S., Zhu, M., Lou, Z., Li, Z., Liu, F., Liu, Y., Wang, Y. ve Le, Z., (2017). Photocatalytic reduction elimination of UO_2^{2+} pollutant under visible light with metal-free sulfur doped g-C_3N_4 photocatalyst, *Applied Catalysis* B, 200, 1318-1324.

49. Niu, Z., Zhao, Y., Sun, W., Shi, S. ve Gong, Y., (2016). Biomimetic surface modification of polypropylene by surface chain transfer reaction based on mussel-inspired adhesion technology and thiol chemistry, *Applied Surface Science,* 386, 41-50.

50. Whelan, C.M., Smyth, M.R., Barnes, C.J., Brown, N.M.D. ve Anderson, C.A., (1998). An XPS study of heterocyclic thiol self-assembly on Au (III), *Applied Surface Science*, 134, 144-158.

51. Colvin, V.L., Goldstein, A.N. ve Alivisatos, A.P., (1992). Semiconductor nanocrystals covalently bound to metal surfaces with self-assembled monolayers, *Journal of the American Chemical Society,* 114, 5221-5230.

52. Daffonchio, D., Thaveesri, J. ve Verstraete, W., (1995). Contact angle measurement and cell hydrophobicity of granular sludge from upflow anaerobic sludge bed reactors, *Applied and Envıronmental Mıcrobıology,* 61, 3676-3680.

53. Wang, D., Ke, Y., Guo, D., Guo, H., Chen, J. ve Weng, W., (2015). Facile fabrication of cauliflowerlike MIL-100(Cr) and its simultaneous determination of Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} and Hg^{2+} from aqueous solution, *Sensors Actuators B,* 216, 504-510.

54. Agustini, D., Mangrich, A.S., Bergamini, M.F. ve Marcolino-Junior, L.H., (2015). Sensitive voltammetric determination of lead released from ceramic dishes by using of bismuth nanostructures anchored on biochar, *Talanta,* 142, 221-227.

55. Zhou, Y., Tang, L., Zeng, G., Zhang, C., Xie, X., Liu, Y., Wang, J., Tang, J., Zhang, Y. Ve Deng, Y., (2016). Label free detection of lead using impedimetric sensor based on ordered mesoporous carbon–gold nanoparticles and DNA zyme catalytic beacons, *Talanta*, 146, 641-647.

56. Gadgil, B., Damlin, P., Dmitrieva, E., Ääritalo, T. ve Kvarnström, C., (2016). Exploring amide linkage in a polyviologen derivative towards simultaneous voltammetric determination of Pb (II), Cu (II) and Hg (II) ions, *Electrochimica Acta*, 192, 482-488.

57. Li, M., Wu, J., Cui, L. ve Ju, H., (2015). Selective and sensitive electrochemical determination of Pb^{2+} based on highly adsorptive WOx–ethylenediamine nanowires, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 757, 23-28.

58. Yue, W., Riehl, B., Pantelic, N., Schlueter, K., Johnson, J., Wilson, R., Guo, X., King, E. Ve Heineman, W., (2012). Anodic stripping voltammetry of heavy metals on a metal catalyst free carbon nanotube electrode, *Electroanalysis*, 24, 1039-1046.

59. Xie, Y.L., Zhao, S.Q., Yuan, H.L., Ye, J., Song, P. ve Hu, S.Q., (2015). Graphene/CeO_2 hybrid materials for the simultaneous electrochemical detection of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II), J. *Electroanalytical Chemistry*, 757, 235-241.

60. Chen, M., Chao, M. ve Ma, X., (2014). Poly (crystal violet) /graphene-modified electrode for the simultaneous determination of trace lead and cadmium ions in water samples, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 44, 337–344.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: Danyıldız, Zafer
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 04.10.1987, Ankara
Medeni hali	: Evli
Telefon	: 0 (534) 683 63 63
e-mail	: zfrdanyildiz@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2012
Lise	Aydınlıkevler Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2019-	Danyıldız Akademi	Kurucu
2015-2019	Sınav Eğitim Kurumları	Ögretmen
2014-2015	İşler Grup	Editör
2013-2015	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Danyıldız, Z., Uzun, D., Calam, T., Hasdemir, E., (2017). A voltammetric sensor based on glassy carbon electrode modified with 1H-1, 2,4-triazole-3-thiol coating for rapid determination of trace lead ions in acetate buffer solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 805, 177–183

2. Danyıldız, Z., Uzun, D., Hasdemir, E. (2016). *Kurşun Tayini İçin Elektrokimyasal Yöntem ile Yeni Modifiye Camsı Karbon Elektrot Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Isparta.

Hobiler

Yüzme, Tenis



GAZİ GELECEKTİR…